

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К/Т. 14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ХАМРАКУЛОВ ЗОҲИДБЕК АБДУСАМАДОВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАР АСОСИДА КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ
ХЛОРАТЛИ ДЕФОЛИАНТ ОЛИШНИНГ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2016

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Хамракулов Зоҳидбек Абдусамадович Маҳаллий хом ашёлар асосида кальций–магний хлоратли дефолиант олишнинг технологиясини ишлаб чиқиш.....	3
Хамракулов Зоҳидбек Абдусамадович Разработка технологии получения хлорат кальций-магниевого дефолианта на основе местного сырья.....	29
Zohidbek Khamrakulov Developing the technology for obtaining chlorate of calcium and magnesium defoliant on the basis of the local raw materials.....	55
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	79

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К/Т. 14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ХАМРАКУЛОВ ЗОҲИДБЕК АБДУСАМАДОВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАР АСОСИДА КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ
ХЛОРАТЛИ ДЕФОЛИАНТ ОЛИШНИНГ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2016

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 18.11.2015/В2015.3-4.Т562 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифанинг www.iopx.uz ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим портали www.ziyounet.uz манзилларига жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Тухтаев Сайдирахрал
кимё фанлари доктори, профессор,
Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси
академиги

Расмий оппонентлар:

Намазов Шафқат Саттарович
техника фанлари доктори, профессор
Усманов Султан Усманович
техника фанлари доктори, профессор
Жуманиязов Махсуд Жаббиевич
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти ва Тошкент Давлат техника университети ҳузуридаги 16.07.2013.К/Т.14.01 рақамли Илмий кенгаш асосидаги 2016 йил «28» ИЮН куни соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77 - а уй. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90; e-mail: iopxanruz@mail.ru Умумий ва ноорганик кимё институти мажлислар зали).

Докторлик диссертацияси билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (3 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77 - а уй. УНКИ 1-қават, 101-хона. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90.

Диссертация автореферати 2016 йил «28» май куни тарқатилди.
(2016 йил «28» май даги 3 рақамли реестр баённомаси).



Б. С. Закиров

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш раиси, к.ф.д.

А. М. Реймов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш илмий котиби, т.ф.д.

С. С. Хамраев

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, к.ф.д. профессор

Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Ҳозирги кунда дунёда 13,5 миллиард гектар ернинг 1,4 миллиард гектари қишлоқ хўжалик маҳсулотларини етиштиришга мўлжалланган. Жаҳонда ўсиб бораётган аҳоли сони ва уларнинг эҳтиёжлари ердан янада унумли фойдаланишни тақозо этмоқда.

Ўзбекистон қишлоқ хўжалигида замонавий агротехнологияларни кенг жорий этиш, суғориладиган ерларнинг мелиоратив ҳолатини яхшилашга алоҳида эътибор берилмоқда. Ҳосилдорликни ошириш ва ернинг унумдорлигини мунтазам яхшилаб боришда кимёвий препаратлар – минерал ўғитлар, ўсимлик стимуляторлари, пестицидлар, шунингдек, дефолиант ва десикантлар муайян ўрин тутди.

Пахта ҳосилини муваффақиятли йиғиб олишнинг муҳим шартларидан бири ғўза дефолиациясини ўз вақтида ва мақбул меъёрларда ўтказишдир. Сифатли ўтказилган дефолиация пахтани қисқа муддатларда тўлиқ йиғиб олиш имконини беради. Бу эса ғалла экиш, кузги-қишки тадбирларни ўз вақтида бошлаш ҳамда келгуси йил ҳосилининг мўл бўлишига замин яратади.

Ишлаб чиқариш корхоналарининг хомашё базасини маҳаллийлаштириш ва улар асосида импорт ўрнини босадиган янги турдаги маҳсулотлар олиш, бозорларимизни зарур маҳсулотлар билан тўлдириш ҳамда экспорт салоҳиятни ўстириш республикамизда амалга оширилаётган ислохотлардан бири ҳисобланади. Мазкур вазифани амалга оширишда импорт хомашёси ҳисобланган «бишофит» ўрнига маҳаллий доломит минералини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаб, кальций, магний хлорид эритмасини олиш ва уни натрий хлорати билан конверсиялаш орқали кам захарли, ғўза баргларининг тўкилишини ва кўсақларнинг тўла пишиб етилишини тезлаштирадиган, юқори самарали янги дефолиантлар яратиш, шу орқали ишлаб чиқариш корхоналарининг харажатларини қисқартириш ҳамда маҳсулот таннархини пасайтириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сон «2015–2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чора-тадбирлар дастури тўғрисида»ги Фармони ва Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 22 январдаги 3-сон «Саноатда ишлаб чиқариш харажатларини қисқартиришга ва маҳсулот таннархини пасайтиришга доир қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Органик ва ноорганик дефолиантларнинг биологик, физиологик хусусиятларини ҳамда экологик-токсикологик хоссаларини яхшилаш, ундан ташқари ишлаб чиқариш технологияларни яратишга йўналтирилган тадқиқотлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ҳамда олий таълим муассасаларида, жумладан, Florida Industrial and Phosphate Research Institute (АҚШ), Indian Council of Agricultural Research (Хиндистон), Cotton in Central China and Virulence on Selected Cotton Cultivars (Хитой), University of Tennessee Institute of Agriculture (АҚШ), Cotton Research Institute in Multan and Islamabad (Покистон), University of Cordoba (Испания), Chinese Academy of Agricultural Sciences (Хитой), Ўғитлар ва инсектофунгицидлар (НИУИФ, Россия), Умумий ва ноорганик кимё институтларида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Органик моддалар асосида дефолиантлар ишлаб чиқариш ҳамда уларни такомиллаштиришга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: физиологик хоссаларини яхшилаш мақсадида таъсир этувчи моддаси 2-хлорэтилфосфон кислотаси ($C_1CH_2CH_2P(OH)_2O$) бўлган этрел препарати ишлаб чиқилган (АҚШ «Amhem» илмий маркази); ғўза кўсақларини очилишини ва баргларни тўкилишини тезлаштирувчи дропп дефолиантининг таъсир этувчи моддаси бўлган – тидиазурон синтез қилинган (Германия «Shering» илмий маркази); бир вақтни ўзида баргларни тўкилишига ҳамда бегона ўтларни йўқотишга хизмат қиладиган дропп-ультра препарати олинган (Германия кўшма корхонаси «Hebst» ва «Shering» илмий марказлари); диметипин асосида харвейд, реглон ва грамоксон дефолиантлари яратилган (АҚШ «Unigoyal Chemical» илмий маркази); пикс (мепикват хлорид) – 1,1'-диметилпиперидин хлориди олинган (Германия «BASF» илмий маркази).

Дунёда ноорганик ва органик моддалар асосида дефолиантлар синтез қилиш ва ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштириш бўйича бир қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: цианамидлар, хлоратлар, хроматлар, бихроматлар ва йодидлар асосида кам захарли комплекс таъсир этувчи ноорганик препаратлар ишлаб чиқаришни такомиллаштириш; тиоэфирлар, полисульфидлар, сульфоксидлар, гидразин ҳосилаларини синтез қилиш; альдегидлар ва уларнинг ҳосилалари, галогенкарбонли кислоталар, тиокарбон ва карбон кислоталарининг ҳосилалари, фосфорорганик ва гетероциклик бирикмалар асосида олдиндан белгиланган хусусиятларга эга бўлган органик препаратлар олиш технологияларини яратиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ғўза дефолиантлари ва уларнинг биологик, физиологик ва агрономик ҳамда технологик жиҳатлари бўйича М.Н. Набиев, А.И. Имамалиев, Т.С. Закиров, Н.Н. Мельников, А.М. Пругалов, Л.Д. Стонов, К.Е. Овчаров, Н.Ф. Зубкова, С. Тухтаев, С.Ш. Рашидова, Х. Кучаров, А.А. Умаров, Ш.Ж. Тешаев, Р.С. Назаров, Ф.Ҳ. Ҳошимов, Ф.Ж. Тешаев каби олимлар томонидан мунтазам равишда илмий изланишлар олиб борилган ва улар ҳозирги вақтда ушбу йўналишнинг

ривожланишига асос бўлиб хизмат қилмоқда.

Жаҳонда J.C. Suttle, F.R.H. Katterman, W.C. Hall, L.C. Brown, C.L. Rhyne каби олимлар томонидан органик моддалар асосида дефолиантлар олиш ва ишлаб чиқариш технологияларини яратиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилган.

Бугунги кунгача ғўза дефолианти ишлаб чиқаришнинг турли технологиялари яратилган ва улар саноатга татбиқ қилинган. Аммо бу дефолиантларнинг дастлабки хомашёси четдан келтирилган. Адабиётларда доломит минералларини нитрат (М.Л. Чепелевецкий), фосфор (П. Бозаджиев, К. Узунова, Б. Михайлов) ва сульфат (И.К. Иргашев) кислоталари билан парчалаш бўйича маълумотлар мавжуд. Нигерияда доломит минералини хлорид кислотасида парчалаш тадқиқ қилинган (А.А. Vaba, А.О. Omipidan, F.A. Adekola). Ушбу илмий изланишлар минерал ўғитлар ва ноорганик бирикмаларнинг бошқа турдаги маҳсулотларини олишга йўналтирилган. Ярим куйдирилган доломит минералини дастлаб хлорид кислотаси билан парчалаб, кейинчалик сульфат кислотаси ёрдамида қайта ишлов бериш натижасида гипс (кальций сульфат) ва бишофит (магний хлорид) кристалларини олиш усули тавсия этилган (А.Т. Дадаходжаев). Бу ўтказилган барча тадқиқотларнинг якуний мақсади кальций-магний хлоратли дефолиант олиш ҳисобланмаган.

Табий доломит минералини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаб, кальций, магний хлорид эритмасини олиш ва уни натрий хлорати билан конверсиялаш орқали кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқариш жараёнларининг илмий асослари ҳамда технологияси бўйича илмий маълумотлар мавжуд эмас.

Бу муаммоларнинг ечими импорт хомашёси ҳисобланган «бишофит» ўрнига маҳаллий доломит минералини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаб, кальций, магний хлорид эритмасини олиш ва уни натрий хлорати билан конверсиялаш орқали кам захарли, ғўза баргларининг тўкилишини ва кўсақларнинг тўла пишиб етилишини тезлаштирадиган, юқори самарали янги дефолиантлар яратиш орқали бартараф этиш имконини беради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий тадқиқот муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-А12-Т154 «Маҳаллий хомашёдан кам захарли кальций-магний хлорат дефолиантини ва унинг асосида янада самарали препаратлар олиш ҳамда қишлоқ хўжалигида қўллаш» (2012-2014 йй.), ФА-А12-141 «Республика минерал хомашёсидан комплекс таъсир этувчи янги самарали хлорат тутган дефолиантлар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш» (2015-2017 йй.) мавзуларидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маҳаллий доломит минералини хлорид кислотаси билан парчалаб, ҳосил бўлган маҳсулотни натрий хлорати билан конверсиялаш орқали кам захарли ва юқори самарали янги дефолиант олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Фарғона вилояти «Шўрсу» ва Қашқадарё вилояти «Пачкамар» конлари доломитларининг кимёвий таркибини, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ҳамда моддалар таркибини аниқлаш;

доломит минералини хлорид кислота билан парчалашда кўпикланиш жараёнини тадқиқ этиш ва кўпик ҳосил бўлишини камайтириш йўллари топиш;

хлорид кислота концентрациясига, жараённинг ҳарорати ва давомийлигига боғлиқ равишда доломитнинг хлорид кислотаси билан парчаланиш кинетикасини ўрганиш, доломитни парчалаш маҳсулотларини филтрлаш жараёнини тадқиқ қилиш;

кальций, магний хлорид олиш жараёнининг мақбул технологик режими, технологик тизими ва моддий балансини ишлаб чиқиш;

политермик шароитда $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$; $[56,06\%CaCl_2+40,77\%MgCl_2+3,17\%NaCl]-NaClO_3-H_2O$ дан иборат бўлган система компонентларининг ўзаро таъсирлашувини ўрганиш;

кальций, магний хлорид эритмасини натрий хлорати билан конверсиялаш кинетикасини ҳарорат ҳамда вақт давомийлигида ўрганиш, жараённинг мақбул кўрсаткичларини аниқлаш, шунингдек, конверсиядан сўнг ҳосил бўлган бўтқани натрий хлорид ва хлорат чўкмаларидан тозалашда филтрлашни тадқиқ этиш;

кальций-магний хлоратли дефолиант олиш жараёнининг принципиал технологик тизимини яратиш ва моддий балансини тузиш, янги дефолиантнинг тажриба-синов намуналарини ишлаб чиқариш ҳамда агрокимёвий, экологик-токсикологик синовлардан ўтказиш, ишлаб чиқариш жараёнининг меъёрий-техник ҳужжатларини тайёрлаш.

Тадқиқотнинг объекти «Шўрсу» ва «Пачкамар» доломит минераллари, хлорид кислота, кальций, магний хлоридлари ҳамда кальций, магний ва натрий хлоратлари.

Тадқиқотнинг предмети доломит минералини хлорид кислотаси билан парчалаш, ҳосил бўлган кальций, магний хлорид эритмасини натрий хлорати ёрдамида конверсиялаш орқали кальций-магний хлоратли дефолиант олиш жараёнлари, мураккаб системалардаги компонентларининг ўзаро таъсирлашуви ҳамда эрувчанлигини, ундан ташқари хомашё ва тайёр маҳсулотларнинг кимёвий, физик-кимёвий хоссаларини ўрганишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда кимёвий, физик-кимёвий, жумладан, рентгенфаза ва термогравиметрик, визуал-политермик каби тадқиқот ва таҳлил усуллари қўлланилган.

Тадқиқотининг илмий янгилigi қуйидагилардан иборат:

илк бор импорт бишофит ўрнига маҳаллий доломит минералларни хлорид кислотаси ёрдамида парчалаб олинган хомашё асосида янги кальций-магний хлоратли дефолиант олиш имкониятлари аниқланган ва принципиал технологик тизими ишлаб чиқилган;

доломит минералларини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаш жараёнининг мақбул технологик кўрсаткичлари аниқланган, унга кўра,

НС1 концентрацияси 31,0%, ўзаро таъсирлашув вақти 30-35 дақиқа, жараёндаги ҳарорат 30-40°C, СаО ва MgОни эритмага ўтиш даражаси 99,42-99,60% лиги исботланган;

илк бор кальций, магний ва натрий хлоридлари ва хлоратларидан иборат бўлган мураккаб сувли системалардаги компонентларнинг ўзаро таъсирлашуви бўйича янги маълумотлар олинган, улар асосида политермик эрувчанлик диаграммалари қурилган ҳамда янги кальций-магний хлоратли дефолиант олиш мумкинлиги илмий асосланган;

кальций, магний хлорид эритмасини натрий хлорати билан конверсиялаш жараёнинг мақбул кўрсаткичлари аниқланган;

конверсия жараёнининг фаолланиш энергияси, реакция тартиби ва тезлик константаси аниқланиб, уларнинг ҳароратга боғлиқлик тенгламалари келтириб чиқарилган, натижада янги кальций-магний хлоратли дефолиант олиш технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

маҳаллий доломит минералини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаб, кальций, магний хлорид ишлаб чиқариш технологияси яратилди, бу эса импорт хомашёси ҳисобланган бишофитга бўлган талабини тўлиқ таъминлайди;

янги кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқариш жараёнининг моддий ҳисоби, технологик тизими ишлаб чиқилди ҳамда мақбул технологик кўрсаткичлари тақлиф қилинди;

«Фарғонаазот» АЖ нинг тажриба-саноат қурилмаларида 1100 кг янги дефолиантнинг синов намуналари ишлаб чиқарилди, агрокимёвий синовлардан ўтказилди, қишлоқ хўжалигида дефолиант сифатида қўллашга тавсия этилди ва меъёрий-техник ҳужжатларининг лойиҳалари тайёрланди;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (аналитик кимё) ва физик-кимёвий (рентгенфазали, термогравиметрик, визуал-политермик) таҳлил натижалари тажриба-саноат қурилмаларида синовдан ўтганлиги, ундан ташқари тавсия этилган препаратни қишлоқ хўжалигида дефолиант сифатида қўллашга рухсат этилганлиги билан тасдиқланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти асосий қонуниятларни тадқиқ қилиш йўли билан импорт бишофит ўрнини босувчи кальций, магний хлорид эритмаси олиш технологиясини яратишда илк бор маҳаллий «Шорсу» ва «Пачкамар» доломит минералларини хлорид кислотаси ёрдамида қайта ишлаш бўйича тизимлаштирилган илмий, кимёвий, физик-кимёвий ҳамда технологик тадқиқотлар бажарилган. $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, $NaClO_3$ ва сувдан иборат бўлган системалардаги компонентларнинг ўзаро эрувчанлиги ва таъсирлашуви бўйича янги маълумотлар олинган. Олинган илмий натижалар янги кальций-магний хлоратли дефолиант олиш технологияси яратишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти самарали, иқтисодий жиҳатдан арзон янги кальций-магний хлоратли дефолиантни олиш учун

махаллий хомашё билан таъминлашга, саноатда ишлаб чиқариш харажатларини қисқартиришга ва маҳсулот таннархини пасайтиришга доир қарорларни бажаришга ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга муайян даражада хизмат қилади. Маҳаллий хомашё асосида дефолиант ишлаб чиқариш ташкил қилингандан сўнг, магний хлорат ишлаб чиқариш хомашёси - бишофитни валюта ҳисобига сотиб олиш эҳтиёжи йўқолади ва республикамиз янги маҳаллий дефолиант билан тўлиқ таъминланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. «ФанДеф» дефолианти Ўзбекистон Республикаси Давлат кимё комиссияси томонидан қишлоқ хўжалигида қўллаш учун руйхатга олинган (2016 йил 13 апрелдаги 2-5-60 сон маълумотнома) ва Ўзбекистон Республикаси соғлиқни сақлаш вазирлиги томонидан атроф-муҳит муҳофазаси ва аҳоли соғлиғини сақлаш бўйича методик тавсияномаси тасдиқланган (18.11.2015 йил, №012-3/0278). Бунда кальций-магний хлоратли дефолиантнинг ўткир заҳарлилик кўрсаткичи IV - синфга мансублиги ҳамда фақат тери катламларига ўта кучсиз таъсир этиши кўрсатилган;

кальций-магний хлоратли дефолиант олиш технологияси «Фарғонаазот» акционерлик жамиятида амалиётга тадбиқ этилиб, 1100 кг тажриба-синов намунаси ишлаб чиқарилган («Фарғонаазот» акционерлик жамиятининг 2016 йил 8 январдаги 37/97-сон маълумотнома). Тавсия этилган технологияда четдан валюта эвазига келтириладиган бишофит ўрнига маҳаллий хомашё – доломитдан фойдаланиш орқали яна битта янги самарали кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқарилди.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари бўйича 12 та Республика ва 4 та Халқаро анжуманларда маъруза қилинган, жумладан, «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике» (Тошкент, 2010й.); «Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари» (Хоразм, 2011й.); Ўзбекистон Республикаси мустақиллигининг 20-йиллигига бағишланган «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан» (Нукус, 2011й.); «Қишлоқ хўжалигида янги тежамкор агротехнологияларни жорий этиш» (Тошкент, 2011й.); «Зеленая химия в интересах устойчивого развития» (Самарқанд, 2012й.); «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли» (Навоий, 2012 й.); «Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш» (Фарғона, 2012й.); «Органик ва ноорганик ингредиентлар асосидаги янги композицион материаллар» (Тошкент, 2012 й.); «Материалы региональной Центрально-азиатской международной конференции по химической технологии» (Москва, 2012 й.); «Тупроқ унумдорлигини ошириш, ғўза ва ғўза мажмуидаги экинларни парваришлашда манба тежовчи агротехнологияларни амалиётга жорий этишнинг аҳамияти» (Тошкент, 2012 й.); «Современные тенденции технических наук (II)» (Уфа, 2013 й.); «Современные техники и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития»

(Навоий, 2013 й.); «Ўзбекистон пахтачилигини ривожлантириш истиқболлари» (Тошкент, 2014 й.); «Современные актуальные проблемы естественных наук» (Актобе, 2014 й.) маъруза қилинган; 2016 йил 10 мартда Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти, Тошкент давлат техника университети ҳузуридаги 16.07.2013.К/Т.14.01 рақамли Илмий кенгаш қошидаги 02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси ихтисослиги бўйича Илмий семинарида муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 31 та илмий иш чоп этилган, шулардан 12 таси Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган республика нашрларида, 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, беш боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 167 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва асосий вазифалари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устивор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ёўзани дефолиация қилишнинг замонавий ҳолати**» деб номланган биринчи бобида адабиётлар шарҳи, жумладан, ёўзани дефолиация қилишдаги физиологик жараёнлар, органик ва ноорганик бирикмалар асосида олинган хорижий ҳамда маҳаллий дефолиантларнинг тавсифлари келтирилган. Кальций, магний хлориди ва натрий хлорати асосида хлорат таркибли дефолиантлар олиш жараёнини асословчи кимёвий, физик-кимёвий системалар таҳлилларининг ўрганилганлик ҳолати, шунингдек, шу йўналиш бўйича илмий изланишларни давом эттириш зарурлиги ҳақида хулоса қилинган.

Диссертациянинг «**Дастлабки хомашёлар тавсифи ва тадқиқотларни ўтказиш усуллари**» деб номланган иккинчи бобида «Шўрсу» ва «Пачкамар» конлари доломитлари, шунингдек, хлорид кислота, кальций, магний хлоридлари ва натрий хлоратининг тавсифлари кенг ёритилган. Самарали хлорат тутувчи дефолиантлар ишлаб чиқиш бўйича кимёвий ва физик-кимёвий, физик-механик таҳлил усуллари, хусусан тажриба тадқиқотлари услуби келтирилган.

«Шўрсу» ва «Пачкамар» доломитларининг кимёвий таркиби аниқланди (1-жадвал).

1-жадвал

Доломит намуналарининг кимёвий таркиби (оғ. %)

Доломит конлари номланиши	Хавода қуритилган % даги миқдори												
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	FeO	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂
«Шўрсу»	31,48	19,17	0,32	0,29	0,25	2,87	0,01	0,02	0,05	0,15	0,03	0,3	45,0
«Пачкамар»	30,02	19,36	0,39	0,24	0,25	2,74	0,01	0,03	0,25	0,10	0,15	0,3	45,4

Доломит намуналарини рентгенографик ва термик таҳлил натижалари келтирилган. «Шўрсу» ва «Пачкамар» доломитларининг рентгенографик ва термик таҳлил натижалари табиий доломитда кўп миқдорда кальций ва магний карбонатлари мавжудлиги ҳақидаги кимёвий таҳлил натижаларини тасдиқлади.

Доломит минералларининг физик-механик хоссаларини ўрганиш натижалари 2 жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Доломитларни физик-механик хоссаларини намликга боғлиқ равишда ўзгариши

Технологический кўрсаткичлар	Намлик, %		
	1,0 – 1,5	2,0 – 2,2	2,4 – 2,5
«Шўрсу»			
Зичлик (ўрт.), г/см ³	2,74	2,80	2,83
Уйма оғирлик, г/см ³	1,23	1,26	1,31
Табиий қиялик бурчаги, градус	39,6	41,1	42,2
Оқувчанлик, сония	15,0	18,0	20,0
«Пачкамар»			
Зичлик (ўрт.), г/см ³	2,74	2,82	2,85
Уйма оғирлик, г/см ³	1,23	1,26	1,31
Табиий қиялик бурчаги, градус	38,7	40,2	41,4
Оқувчанлик, сония	14,0	18,0	19,0

Диссертациянинг «Доломитни хлорид кислотали парчалаш орқали кальций, магний хлоридларини олиш жараёнини тадқиқ этиш» деб номланган учунчи бобида «Шўрсу» ва «Пачкамар» доломит минералларини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаб, кальций, магний хлорид эритмасини олиш жараёнини ўрганишга бағишланган.

Юқори карбонатли доломитларни кислотали қайта натижасида кўпик ҳосил бўлиши кўзатилади. Кўпикланиш жараёнини тавсифловчи асосий кўрсаткич сифатида ҳосил бўлган кўпикнинг карраси ва унинг мавжуд бўлиш давомийлиги – «яшаш» вақти қабул қилинди. Доломит намуналарининг кўпик ҳосил қилиш хусусиятини ўрганиш 10-30°C ҳароратда ва аралаштиргичнинг айланма тезлиги 250-300 айл./дақиқада ҳамда 25,0%, 31,0% ва 35,0% ли хлорид кислота концентрацияларидан фойдаланган

ҳолда ўтказилди. «Шўрсу» доломитининг кўпикланиш хусусияти хлорид кислотаси концентрацияси ва жараён ҳароратига боғлиқлиги 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Доломитни кўпикланиш хусусиятининг хлорид кислотаси ва жараён ҳароратига боғлиқлиги

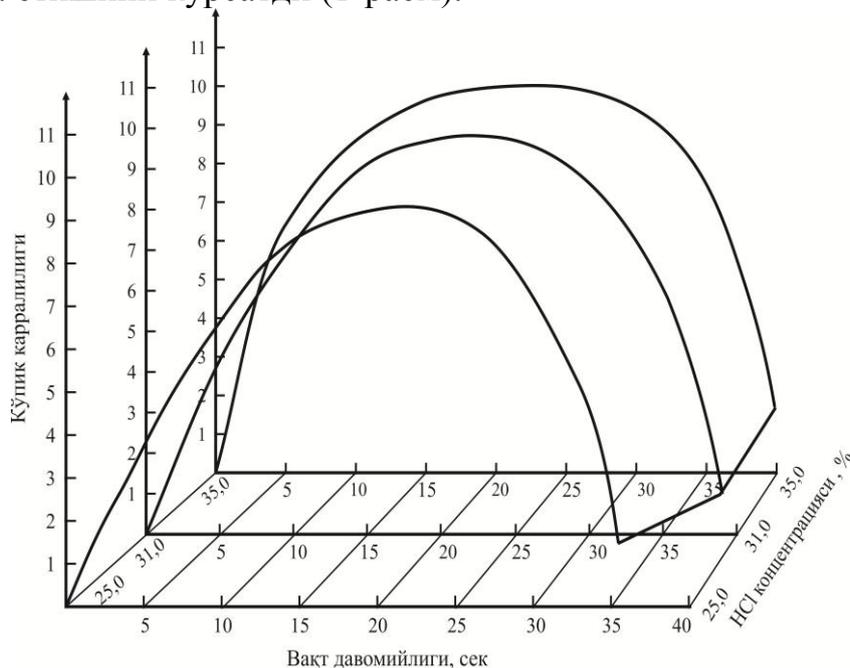
Доломит кони номланиши	HCl концентрацияси, %	Ҳарорат, °C					
		10		20		30	
		K _к	τ, с	K _к	τ, с	K _к	τ, с
«Шўрсу»	25,0	9,49	968	13,14	890	15,21	670
	31,0	13,11	1530	16,29	1300	18,05	1200
	35,0	18,81	2700	21,23	2200	23,03	1820

Кислота концентрациясининг ошиши билан кўпик карраси ва унинг «яшаш» вақти ортади. Хлорид кислота концентрациясининг 25,0% дан 35,0% гача ошиши билан кўпик карраси ўртача 2,0 мартага, «яшаш» вақти эса 2,8 баробар ортади. Доломитларни хлорид кислотали қайта ишлашда кўпикланиш жараёнига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш бўйича натижалар шуни кўрсатдики, ҳарорат ошиши билан кўпик карраси ортади, аммо турғунлиги камаяди.

Доломитнинг дисперс таркиби ҳам кўпик ҳосил бўлишига таъсир кўрсатади. Масалан, зарралари 0,1÷0,9 мм ўлчамда «Шўрсу» доломитини парчалашдаги кўпик карраси (K_к) унинг +5÷-7 мм фракциясини парчалагандаги қараганда 2,7 маротаба кўпдир. Бу ҳодиса, йирик фракцияга нисбатан углерод оксидининг майда фракциядан анча кўп ажралиб чиқиши билан тушунтирилади. Шундай қилиб, юқори карбонатли доломитларни хлорид кислота билан парчалаш жуда кўп кўпикланиш билан боради, унинг карраси кислота концентрацияси, жараён ҳарорати ва доломитнинг майдаланиш даражасига боғлиқдир.

Кўпикни сўндиришнинг ҳар хил усуллари мавжуд. Парракли аралаштиргичнинг ҳаракат тезлигини ўзгартириш ҳисобига кўпикга механик таъсир кўрсатган ҳолда унинг тузилишини осон бузиш мумкин. Шу мақсадда хомашёни хлорид кислотаси билан парчалашда кислота концентрацияси ва парчаланиш вақтига боғлиқ равишда аралаштиргич тезлиги 750 ва 1000 айл./дақиқада кўпик карраси ўзгариши ўрганилди. Агарда аралаштиргич тезлиги 750 айл./дақиқа, кислота концентрацияси 31,0% ва 30 сония бўлганида кўпик карраси 12,1 бўлса, 1000 айл./дақиқада эса кўпик карраси 6,7 ни ташкил этади, яъни деярли 2 баробар камдир. Бу аралаштиргичнинг айланма тезлиги қанча кўп бўлса, кўпикнинг карраси ва унинг турғунлиги шунча кам бўлишини кўрсатади. Ўтказилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, хлорид кислота концентрациясини ошиши кўпик каррасини оширади, бу эса эритмалар қовушқолигининг ортиши билан боғлиқдир. Жараён ҳароратини ошириш жадал кўпикланишга олиб келади, аммо эритма қовушқоқлигини камайиши кўпикнинг турғунлигини пасайтиради. Аралаштиргичнинг юқори тезликда айланиши кўпикнинг «яшаш» давомийлигини камайтиради,

шунингдек кўпикни бузилиши ҳисобига кўпикланишнинг камайишига олиб келади. Доломитни хлорид кислота билан парчалашда кўпикланишни ўрганиш бўйича ўтказилган тадиқотлар натижалари кўпик каррасининг 9,3-10,2 гача етишини кўрсатди (1-расм).



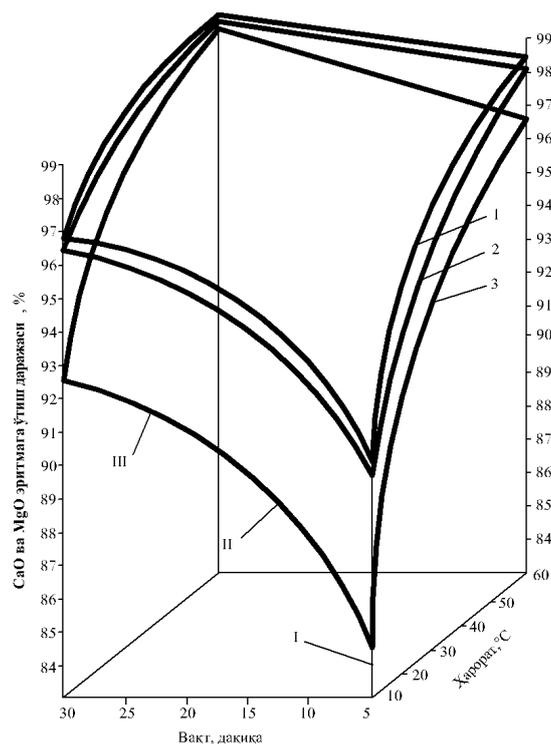
1-расм. Аралаштириш тезлиги 1000 айл./дақиқада кўпик каррасининг доломитни парчалаш давомийлиги ва хлорид кислотаси концентрациясига боғлиқлиги

Бу кўрсаткич юқори ҳисобланади ва доломитни парчалаш жараёнини амалга оширадиган қурилманинг унумдорлигини пасайишига олиб келиши мумкин. «Пачкамар» доломитини парчалашда айнан шунга ўхшаш ҳолат кузатилади, бу эса унинг таркиби «Шорсу» доломити билан яқинлигини ангалатади. Юқори кўпикланишни бартараф қилиш учун хомашёни парчалаш жараёнини икки босқичда олиб бориш мақсадга мувофиқдир. Биринчи босқичда жараён шнекли аралаштиргичда хлорид кислотанинг стехиометриядан 35-40% меъёри билан ўтказиш лозим. Бу шнекли аралаштиргичда хомашёдан 35-40% CO_2 ни йўқотилишини ангалатади. Иккинчи босқичда ҳосил бўлган бўтқани тўлиқ парчалаш жараёнида хлорид кислотасининг меъёри қолган 60-65% ташкил этади. Бунда кўпикланиш сезиларли камайтиради.

Кальций, магний хлоридларини олишни физик-кимёвий асослаш, кейинчалик уларнинг хлоратларини олиш учун доломит минералининг парчаланиш кинетикаси ўрганилди. Парчалаш жараёни HCl концентрацияси ва ҳароратга боғлиқ равишда ўрганилди (2-расм). «Шорсу» доломитни 25,0% ли HCl билан парчалаганда парчаланиш даражаси (K_p) 5 дақиқадан кейин 90,12%, 30 дақиқадан кейин 96,74% ни ташкил этади, яъни доломитнинг парчаланиш даражаси 6,62% га ортиши кузатилади. Доломитни 31,0% ли HCl билан парчалаганда парчаланиш даражаси (K_p) 5 дақиқадан кейин 89,44%, 30 дақиқадан кейин 96,12% ни ташкил этади, яъни доломитнинг парчаланиш даражаси 6,68% га ортиши кузатилади. Доломитни 35,0% ли HCl билан

парчалаганда парчаланиш даражаси (K_p) 2 дақиқадан кейин 78,20% ни ташкил этади. Ўзаро таъсирлашиш вақтининг 5 дан 30 дақиқагача ошиши билан CaO ва MgO ларнинг ажралиб чиқиш даражасини мос равишда 1,1 ва 1,2 баробар оширади.

Доломитни парчаланиш даражасини аниқловчи муҳим омил ҳарорат ҳисобланади. Масалан, агарда 20°C да доломитни хлорид кислотаси билан парчалашда 1 дақиқа давомида эритмага 77,90% CaO ва MgO ўтса, у вақтда 40°C да бу кўрсаткич 4,02% га, 60°C ҳароратда эса 11,06% га ортади. Худди шундай қонуният доломитни 31,0 ва 25,0% ли хлорид кислота билан парчаланганда кузатилади.



1 – 25,0%; 2 – 31,0%; 3 – 35,0%

2-расм. «Шўрсу» доломитини парчалашда вақт, ҳарорат ва хлорид кислотаси концентрациясига боғлиқ равишда CaO ва MgO ларнинг ажралиб чиқиш даражаси

2-расмдан келиб чиқадики, доломит парчаланиш жараёнининг эгри чизиғи икки босқичлидир. Яъни, дастлаб жараённинг тезлиги кислотанинг доломит билан кимёвий реакция тезлиги бўйича аниқланади (0 дан 75% гача ораликдаги Σ CaO ва MgO йиғиндиси ажралиб чиқишининг кинетик соҳаси), ундан кейин кислотанинг доломитга ва реакция маҳсулотларининг эритмага диффузия тезлиги чекловчи омил бўлади. $lgK_{парч.}$ нинг вақтга боғлиқлигини урта соҳада ифодалаш мумкин: кинетик-I, оралик-II ва диффузион-III. I ва III соҳаларда lgK нинг $1/T$ га боғлиқлик хусусияти тўғри чизиқликка яқин, шунинг учун жараён биринчи тартибдаги кинетик тенглама билан изоҳланади.

Таҷриба натижалари бўйича «Шўрсу» доломити парчаланиш жараёнининг фаолланиш энергияси ва реакция тезлиги константалари ҳисобланди (4-жадвал).

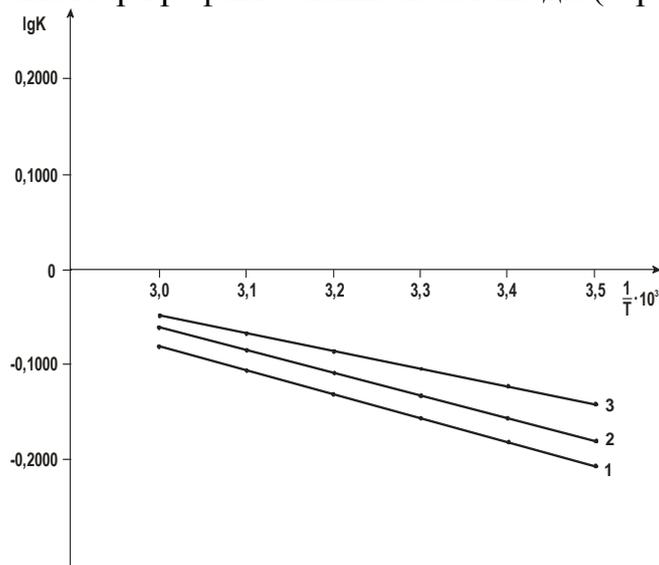
4-жадвал

Тезлик константаси ва фаолланиш энергиясининг ҳароратга боғлиги

X, °C	1/T · 10 ³	25,0% HCl		31,0% HCl		35,0% HCl	
		K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _ф , ккал/моль	K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _ф , ккал/моль	K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _ф , ккал/моль
10	3,5	0,68121	2,21736	0,64712	2,53821	0,59731	3,0503
20	3,4	0,71098		0,68239		0,63676	
30	3,3	0,74229	2,06099	0,71942	2,19766	0,68067	2,40425
40	3,2	0,77864		0,74841		0,71468	
50	3,1	0,81772	1,60729	0,79503	1,70165	0,75740	2,10193
60	3,0	0,85569		0,83914		0,80564	

«Шўрсу» доломит минералининг парчаланиш реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлиги Аррениус тенгласига бўйсунди ва эмпирик ҳолатда қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади: 25,0 ли HCl учун $K = 31,05 \cdot e^{\frac{987,6}{T}}$; 31,0% ли HCl учун $K = 33,82 \cdot e^{\frac{10798}{T}}$; 35,0% ли HCl учун $K = 35,73 \cdot e^{\frac{12635}{T}}$.

30°C ва 40°C ҳарорат учун lgK қиймати тенгламалари бўйича ҳисобланган кўрсаткичлар графикка яхши жойлашади (3-расм).



1–35,0%; 2–31,0%; 3–25,0%

3-расм. «Шўрсу» доломити парчаланиш тезлиги константасининг ҳарорат ва хлорид кислота концентрациясига боғлиқлиги

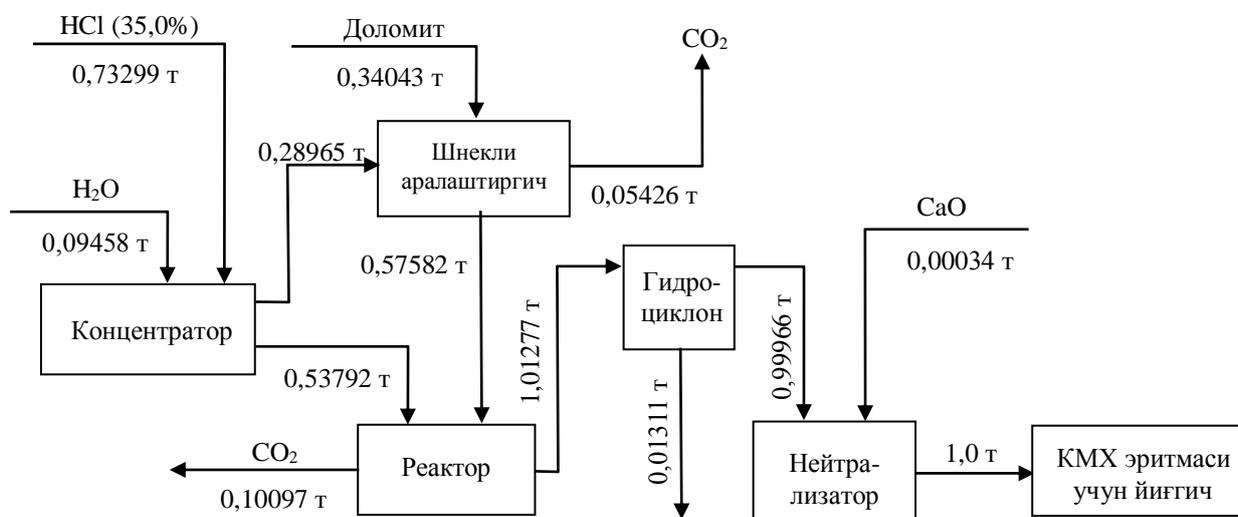
3-расмдан кўринганидек, реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлиги тўғри чизиқ билан ифодаланади. Шундай қилиб, доломит минералини хлорид кислотаси ёрдамида парчалаш бўйича лаборатория тадқиқотлари асосида жараённинг қуйидаги мақбул технологик кўрсаткичлари аниқланди: HCl концентрацияси – 31,0%, ўзаро таъсирлашув вақти – 30 дақиқа, ҳарорат – 30-40°C. «Пачкамар» доломит минералини хлорид кислотали парчаланиш кинетикасини ўрганиш бўйича тажриба натижалари «Шўрсу» доломити тадқиқотидаги олинган натижаларга ўхшашдир.

Тоза кальций, магний хлорид эритмасини олиш учун доломит минералини хлорид кислота ёрдамида парчалашдан сўнг ҳосил бўлган бўтқадан қаттиқ фазани ажратиш лозим. Парчаланиш натижасида ҳосил бўлган бўтқа таркибидаги эримай қолган қолдиқларни ажратиш - фильтрлаш, тиндириш ва марказдан қочма кучлар ёрдамида ўрганилди. Солиштирма тадқиқотлар марказдан қочма кучни қўллаш орқали ишлайдиган қўрилмалардан фойдаланиш мақсадга мувофиқлигини кўрсатди. Доломит минералини хлорид кислота ёрдамида парчалаш натижасида ҳосил бўлган бўтқани тозалаш жараёнининг ўрганиш бўйича тажрибалар гидроциклон (модел) қурилмасида ўтказилди. Олинган натижалар доломитни 25,0, 31,0 ва 35,0% концентрацияли хлорид кислотасида парчалаб олинган маҳсулотларидаги заррачаларнинг чўкиш даражаси 4 дақиқа давомида 59,73; 59,36 ва 58,21% ни ташкил этади. 20 дақиқадан сўнг эса бу кўрсаткичлар мос равишда 99,87; 99,84 ва 98,46% ни ташкил этади.

Юқорида баён этилган тадқиқотлар асосида кальций ва магний хлорид олишнинг принципиал технологик тизими ишлаб тавсия этилди. Тизим қуйидаги асосий босқичлардан иборат:

доломит минералини хлорид кислота билан икки босқичда парчалаш; суспензияни эримай қолган қолдиқлардан марказдан қочма куч ёрдамида тозалаш, тозаланган кальций ва магний хлоридлари эритмасини CaO ёрдамида 5-6 рН гача нейтраллаш, чиқинди газларни тозалаш.

Ишлаб чиқилган технология ЎЗР ФА УНКИ нинг йириклаштирилган лаборатория қурилмаси ва «Фарғонаазот» АЖ нинг тажриба қурилмаларида синовдан ўтказилди. Кальций ва магний хлоридлари эритмасининг тажриба намунаси ишлаб чиқарилди. Доломит ва хлорид кислотасидан бир тонна кальций, магний хлорид эритмасини олишнинг моддий баланси ҳисобланди. Хомашё бўйича иқтисодий ҳисоб амалга оширилди, унга кўра бир тонна кальций, магний хлорид эритмасининг таннархи 625284,0 сўмни ташкил қилди. 4-расмда кальций, магний хлорид эритмаси олишнинг принципиал блок тизими келтирилган.

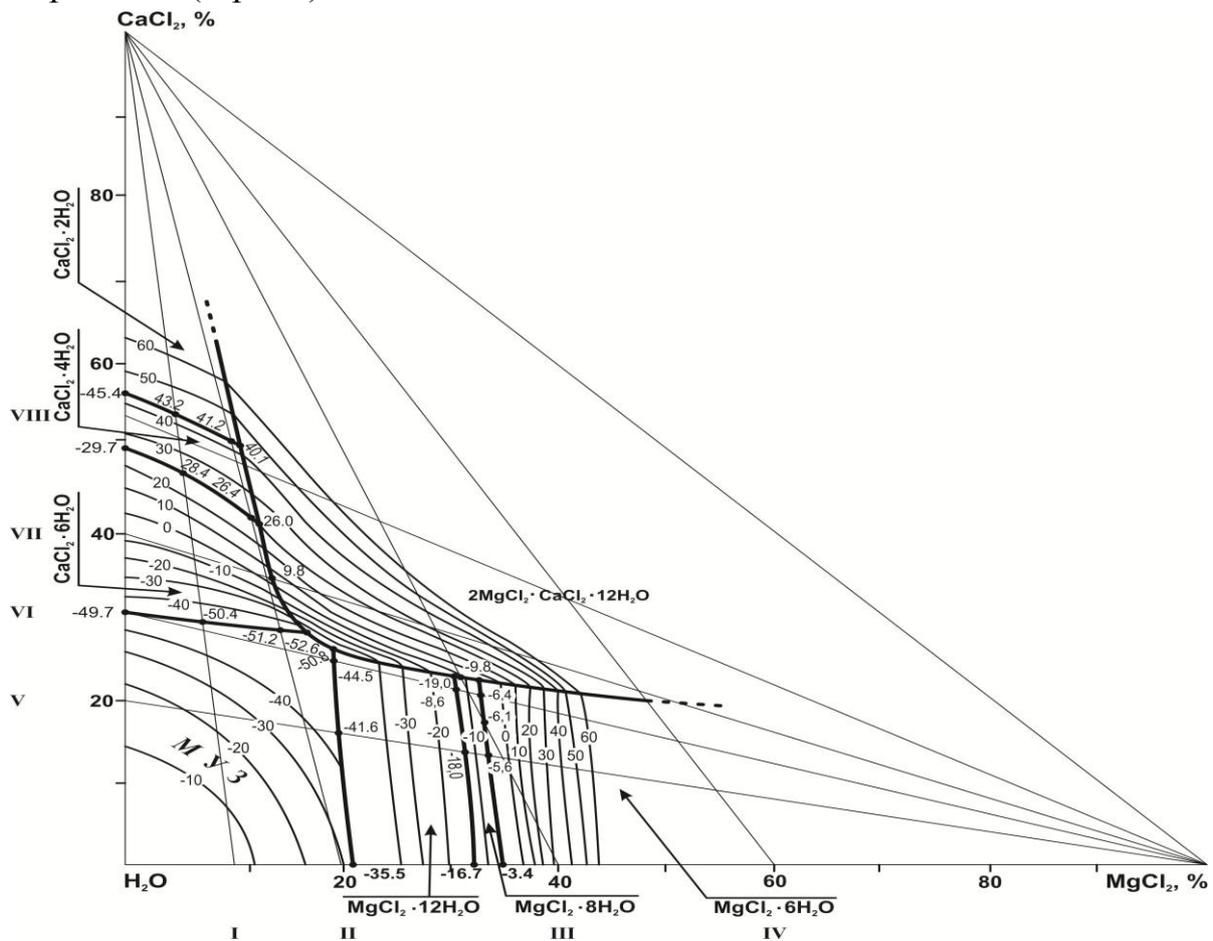


4-расм. Кальций, магний хлорид эритмасини олишнинг принципиал блок тизими

Олинаётган кальций, магний хлорид эритмасининг таркиби куйидагича, %: $35,0 \div 37,0 \sum \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$; $0,15 \div 0,2 \text{ NaCl}$, унинг зичлиги $1,32 \div 1,35 \text{ г/см}^3$; муҳити рН $5,0 \div 6,0$ ва кристалланиш ҳарорати $-2,2 \div 2,7^\circ\text{C}$.

Диссертациянинг тўртинчи бобида «**Натрий хлорати ҳамда кальций, магний хлорид эритмаси асосида кальций-магний хлоратли дефолиант олиш усулини ишлаб чиқиш**» натрий хлорати ҳамда кальций, магний хлорид эритмалари асосида кальций-магний хлоратли дефолиант олишни физик-кимёвий асослаш ва ишлаб чиқариш технологиясини яратишга бағишланган.

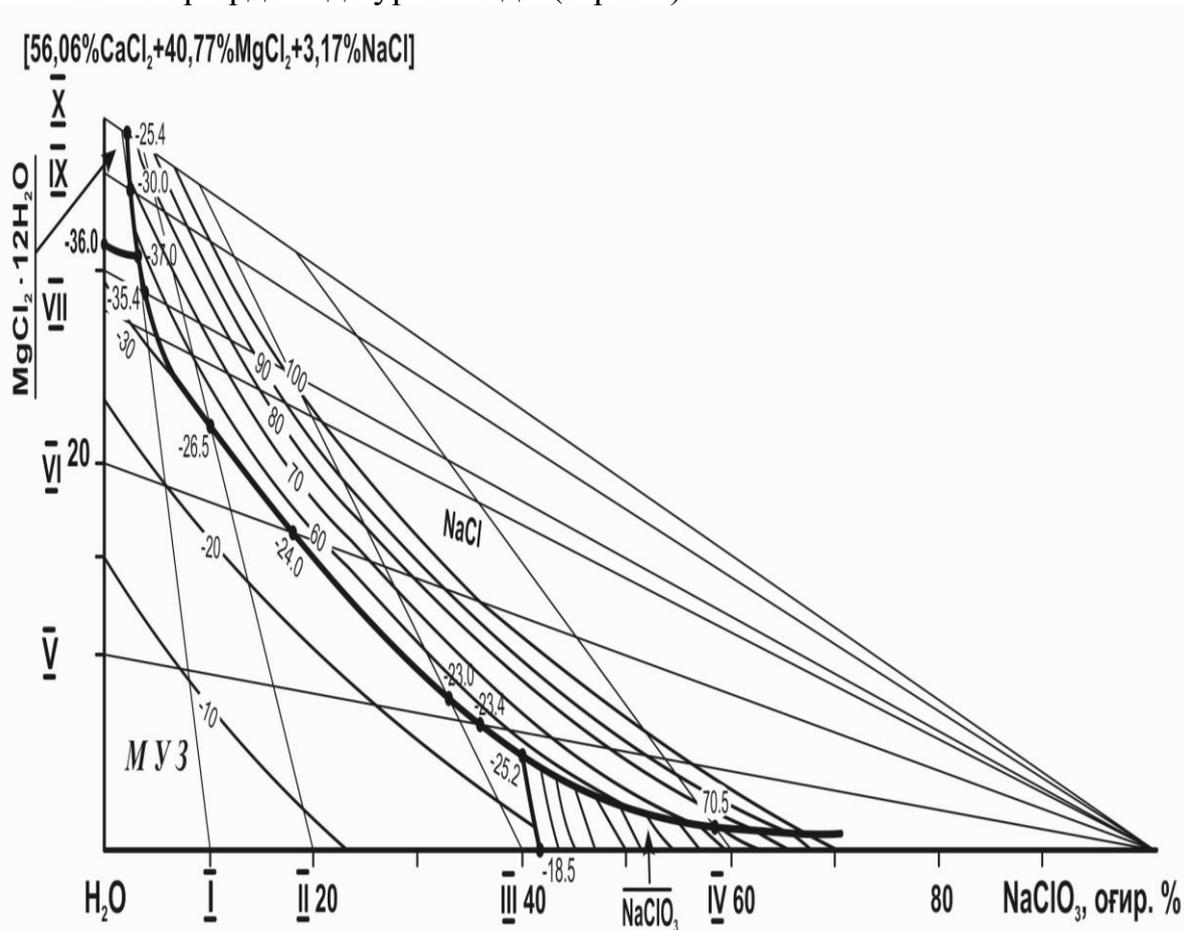
Кальций-магний хлоратли дефолиант олиш жараёнининг физик-кимёвий асослаш мақсадида, кальций, магний хлоридлари ҳамда натрий хлоратларини ўз ичига олган сувли системаларда компонентларнинг эрувчанлиги ва ўзаро таъсирлашуви кенг ҳарорат ва концентрациялар оралиқда ўрганилди. $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ системасидаги эрувчанлик 7 та ички кесимлар ёрдамида тадқиқ қилинди. Ушбу системанинг фазалар ҳолатидаги диаграммасида муз, 12, 8 ва 6 сувли магний хлориди, 6, 4 ва 2 сувли кальций хлориди ва $\text{MgCl}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ таркибдаги бирикманинг кристалланиш майдонлари чегараланди (5-расм).



5-расм. Кальций хлориди - магний хлориди – сув системаси эрувчанлигининг политермик диаграммаси

Ҳосил бўлган бирикма кристалл кўринишда ажратиб олинди ҳамда кимёвий ва рентгенографик таҳлил усуллари ёрдамида идентификация қилинди.

[56,06% $MgCl_2$ +40,77% $CaCl_2$ +3,17% $NaCl$]- $NaClO_3$ - H_2O системаси 10 та ички кесимлар ёрдамида ўрганилди (6-расм).



6-расм. [56,06% $CaCl_2$ +40,77% $MgCl_2$ +3,17% $NaCl$]- $NaClO_3$ - H_2O системаси эрувчанлигининг политемик диаграммаси

6-расмда бинар системалар ва ички кесимлар эрувчанлик политемалари асосида [56,06% $MgCl_2$ +40,77% $CaCl_2$ +3,17% $NaCl$]- $NaClO_3$ - H_2O тўлиқ музлаш ($-37^{\circ}C$) дан $100^{\circ}C$ ҳароратгача бўлган системасининг эрувчанлик диаграммаси тўзилган бўлиб, бунда муз, 12 сувли магний хлориди, натрий хлорати ва янги фаза сифатида натрий хлоридининг кристалланиш майдонлари чегараланган. Ушбу системанинг эрувчанлик диаграммаси таҳлили шуни кўрсатдики, дастлабки компонентларнинг концентрацияси ва ҳарорати ошиши билан натрий хлоридининг кристалланиш майдони кенгайиши кузатилади, яъни ҳарорат ошиши билан сувли муҳитда кальций, магний хлоридларни натрий хлорати билан конверсияси тўлиқ боради. Бу эса 90 - $100^{\circ}C$ ҳарорат оралиғида кальций-магний хлорат эритмасини олиш ва қаттиқ фазага натрий хлоридни ажратиш мумкинлигини таъминлайди.

Кальций-магний хлоратли дефолиант олиш учун юқорида ўрганилган эрувчанлик диаграммаларга асосланган ҳолда, кальций, магний хлорид эритмасини кальций-магний хлоратларга конверсиялаш жараёни ҳарорат ва вақт давомийлигига боғлиқ равишда ўрганилди. Конверсия жараёни 50 , 75 , $90^{\circ}C$ ҳароратларда ва 30 , 60 , 90 , 120 дақиқалар давомийлигида ўтказилди. Доломит минералининг парчаланиш маҳсулотларини натрий

хлорати билан конверсия қилиш жараёни эритмаларни буғлатиш ва буғлатмасдан ўтказилди. Эритмаларни буғлатмасдан конверсия қилиш жараёнини ўрганиш натижалари шуни кўрсатдики, 90°C ҳароратда 120 дақиқа давомида энг юқори конверсияланиш даражаси «Шўрсу» доломити учун – 58,93%, «Пачкамар» доломити учун эса – 57,44% ни ташкил этади. Жараён давомийлигини янада ошириш конверсияланиш даражасини амалий жиҳатдан ортишига олиб келмайди (5-жадвал).

5-жадвал

Эритмаларни буғлатмасдан жараённинг давомийлиги ва ҳароратга боғлиқ равишда кальций, магний хлоридларнинг хлоратларга конверсияланиш даражаси

Ҳарорат, °С	1/T · 10 ⁻³	Вақт, дақиқ	Суюқ фазадаги Σ кальций ва магний хлоратлари миқдори, %	Конверсия даражаси C _к , %	Фаолланиш энергияси, (E _a · 10 ³) кДЖ/моль)	lg(C _o - C _t) (ўртача)		
«Шўрсу» доломитидан олинган кальций, магний хлоридлари конверсияси учун								
50	3,10	60	7,20	18,67	22,503	1,474		
		90	10,91	28,31				
		120	12,38	32,12				
75	2,90	60	11,66	30,26		22,503	1,407	
		90	15,84	41,11				
		120	17,58	45,62				
90	2,75	60	16,23	42,11			22,503	1,317
		90	21,46	55,68				
		120	22,71	58,93				
«Пачкамар» доломитидан олинган кальций, магний хлоридлари конверсияси учун								
50	3,10	60	7,01	18,20	22,338			1,478
		90	10,63	27,59				
		120	12,07	31,31				
75	2,90	60	11,37	29,50		22,338		1,412
		90	15,44	40,07				
		120	17,14	44,47				
90	2,75	60	15,82	41,05			22,338	1,327
		90	20,92	54,27				
		120	22,14	57,44				

Кальций, магний хлорид конверсиясини ошириш мақсадида ушбу жараён эритмани буғлатиш орқали ўрганилди. Конверсиянинг буғлатиш орқали ўтказишда жараён сезиларли жадаллашади, буни 6-жадвалда келтирилган маълумотлар тасдиқлайди. Масалан, 50°C ҳароратда 60; 90 ва 120 дақиқадан кейин буғлатиш билан кальций, магний хлоридларининг конверсияланиш даражаси буғлатмасдан амалга оширилган конверсияланишга нисбатан мос равишда 1,30; 1,24 ва 1,18 баробар ортади.

Ҳарорат ортиши билан коверсияланиш жараёни ҳам тезлашади бир вақтни ўзида сувни йўқолиш даражаси ҳам ортади. 90°C ҳароратда 120 дақиқа давомийлигида конверсияланишнинг энг юқори даражасига 79,27% га эришилади.

**Жараённинг давомийлиги ва ҳароратга боғлиқ равишда эритмаларни
буғлатиш орқали кальций, магний хлоридларнинг хлоратларга
конверсияланиш даражаси**

Ҳарорат, °C	$1/T \cdot 10^{-3}$	Вақт, дақиқ	Суюқ фазадаги Σ кальций ва магний хлоратлари миқдори, %	Конверсия даражаси C_k , %	Фаолланиш энергияси, ($E_a \cdot 10^3$) кДЖ/моль)	$\lg(C_o - C_r)$ (ўртача)		
«Шўрсу» доломитидан олинган кальций, магний хлоридлари конверсияси учун								
50	3,10	60	12,90	24,31	29,325	1,582		
		90	18,64	35,13				
		120	20,17	38,02				
75	2,90	60	24,32	45,83		29,325	1,411	
		90	31,98	60,27				
		120	35,18	66,31				
90	2,75	60	31,88	60,08			29,325	1,254
		90	40,03	75,45				
		120	42,06	79,27				
«Пачкамар» доломитидан олинган кальций, магний хлоридлари конверсияси учун								
50	3,10	60	12,58	23,70	29,392			1,586
		90	18,17	34,24				
		120	19,66	37,06				
75	2,90	60	23,70	44,67		29,392		1,424
		90	31,17	58,75				
		120	34,29	64,63				
90	2,75	60	31,07	58,56			29,392	1,267
		90	39,59	74,62				
		120	41,62	78,44				

Олинган тадқиқотлар асосида конверсия жараёнинг тезлиги константаси ва реакция тартиби, фаолланиш энергияси, конверсия тезлигининг ҳарорат коэффициентига боғлиқлиги ҳисобланди. Эритмаларни буғлатмасдан ҳамда буғлатиш орқали сувли муҳитда кальций, магний хлоридларини натрий хлорати билан конверсиялаш жараёнининг олиб бориш биринчи тартибдаги кинетик тенглама орқали қониқарли равишда таърифланиши аниқланди. Олинган маълумотларга мувофиқ, эритмани буғлатмасдан ўрганилган конверсиялаш жараёни учун Аррениус эмпирик тенграмаси қўйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\lg K = -3,372988681 - 1174,774084 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{ва} \quad K = 0,423654 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{5375,766208}{T}\right) \quad (1),$$

эритмани буғлатиш орқали конверсиялаш учун эса:

$$\lg K = -1,752790061 - 1530,933618 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{ва} \quad K = 17,668917 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{7005,552236}{T}\right) \quad (2).$$

(1) ва (2) тенграмалари асосида ҳар хил ҳароратлар учун конверсиялаш тезлиги константаси ва конверсиялаш тезлигининг ҳарорат коэффициенти ҳисобланди (7-жадвал). Олинган маълумотларга мувофиқ, 50-90°C оралиғида ҳароратнинг 10°C га ошиши буғлатиш ҳолати учун конверсия тезлигининг ҳарорат коэффициентини 1,211-1,578 баробар оширади.

7-жадвал

Доломитдан олинган кальций, магний хлоридларини натрий хлорати билан эритмаларни буғлатиш орқали ҳар хил ҳароратларда конверсия қилиш тезлигининг ҳарорат коэффиценти ва тезлик константаси

Ҳарорат, °С	Конверсиянинг тезлик константаси, $K \cdot 10^{-2}$ дақиқа ⁻¹	Конверсия тезлигининг ҳарорат коэффиценти, (γ)
«Шўрсу»		
50	0,443	-
60	0,699	1,579
70	0,956	1,367
80	1,213	1,269
90	1,469	1,212
«Пачкамар»		
50	0,430	-
60	0,679	1,578
70	0,927	1,365
80	1,176	1,269
90	1,425	1,211

Шундай қилиб, ўтказилган тадқиқот натижалардан келиб чиқадики, кальций-магний хлоратлар олиш учун конверсиялаш жараёнини кальций, магний хлоридлари ҳамда натрий хлорати 1:2 моль нисбатида 120 дақиқа мобайнида 90°С ҳароратда эритмани буғлатиш орқали олиб бориш мақбул ҳисобланади.

Кальций-магний хлоратли дефолиант олиш жараёнида ҳосил бўлган эритма ва бўтқаларнинг филтрланиш жараёни ўрганилди. Таҷриба натижалари 8-жадвалда кўрсатилган. Ўрганилган тадқиқотла шуни кўрсатадики, бўтқаларнинг филтрланиш унумдорлиги бир-биридан кам фарқланади. Қаттиқ ва суюқ фазалар бўйича филтрланиш тезлиги филтрдаги қаттиқ қолдиқнинг қалинлигига боғлиқ бўлади, қаттиқ қолдиқ қалинлиги камайиши билан филтрланиш тезлиги ортади.

8-жадвал

Натрий хлориди ва хлорати чўкмалари тутган бўтқанинг филтрланиш хоссаси

Ҳарорат, °С	Бўтқа миқдори, гр	Босим, ΔP , $\text{н/м}^2 \cdot 10^{-3}$	Вақт (τ), сония	Қаттиқ чўкма қалинлиги, (h_{oc}), мм	Филтрланиш хоссаси (Φ), $\text{м}^4/\text{н} \cdot \text{ч}$	Филтрланиш тезлиги, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	
						Қаттиқ фаза бўйича	Филтрат бўйича
Натрий хлориди чўкмаси тутган бўтқа							
90	150	0,147	10	4,4	153,20	0,7075	1,3643
	200	0,147	14	6,0	196,93	0,6737	1,1517
	300	0,147	18	7,5	243,21	0,6551	1,1197
Натрий хлорати чўкмаси тутган бўтқа							
20	150	0,147	11	4,6	130,19	0,6751	1,2403
	200	0,147	16	6,4	158,57	0,6189	1,0036
	300	0,147	21	8,2	187,82	0,5894	1,0002

Олинган натижалар натрий хлориди ва хлорати тутган чўкмага эга бўлган бўтқани филтрлашни вакуум филтрнинг айланма тезлигини ўзгартириш ҳисобига қаттиқ қолдиқ қатлами қалинлигини бошқариш орқали амалга ошириш лозимлигини кўрсатади. Бунда натрий хлориди чўкмали бўтқани 90°C да филтрлаш, олинган иккиламчи эритмани 20°C ҳароратгача совитиш ва конверсия бошланғич циклига қайтган эритмадан ортиқча натрий хлоратини ажратиб олиш мақсадга мувофиқ эканлиги аниқланди.

Юқорида баён этилган тадқиқотлар асосида кальций-магний хлоратли дефолиант олишнинг принципаал технологик тизими тавсия этилди (7-расм). Технологик тизим қуйидаги асосий босқичлардан иборат:

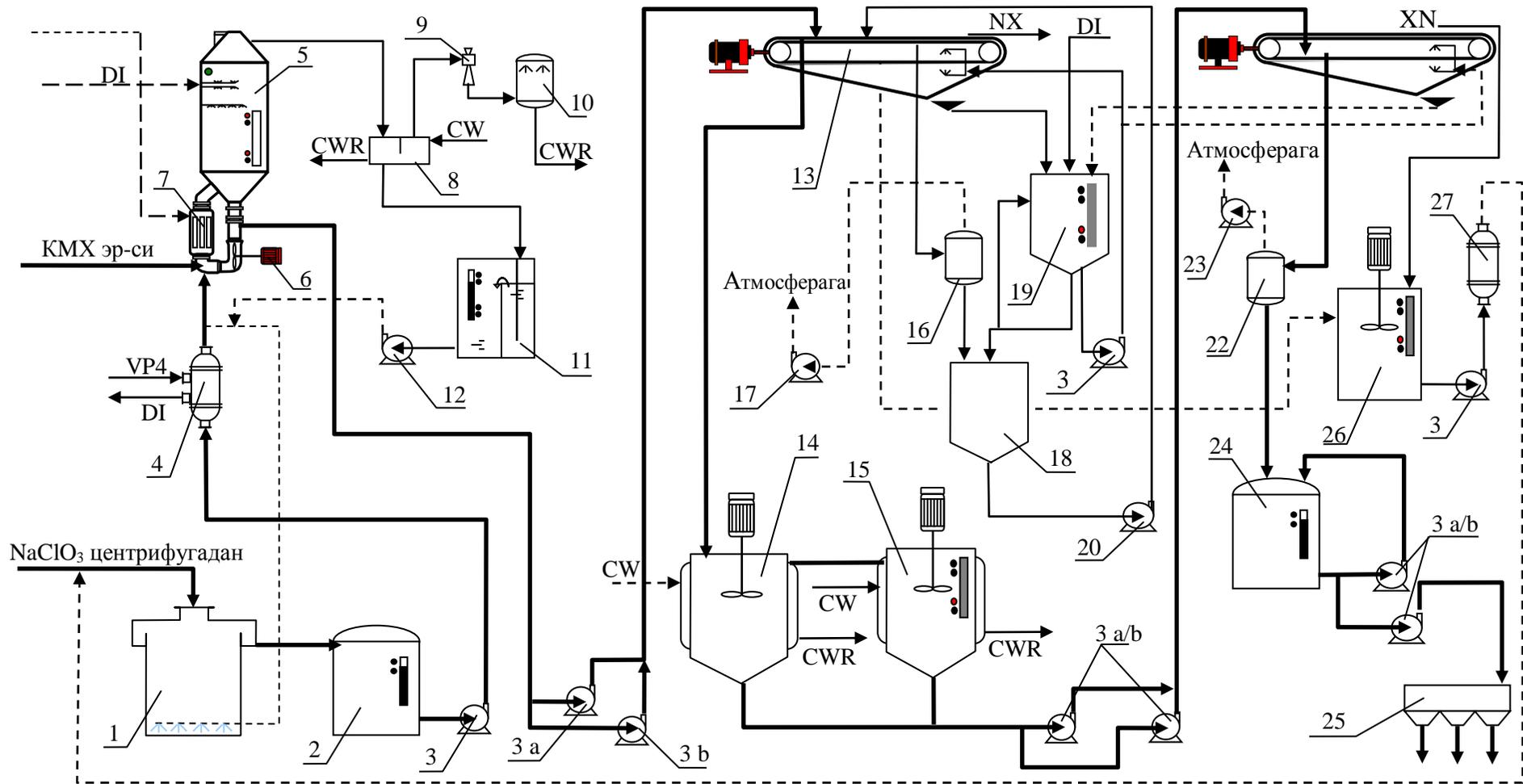
60% ли эритмани олиш учун натрий хлоратни бакга юклаш;
реактор-буғлатгич-кристаллизаторга (РБК) 60% ли натрий хлорати ва 35-37% ли кальций-магний хлорид эритмасини юклаш, конверсияни буғлатиш орқали амалга ошириш;

бўтқани филтрлаш орқали кристалл ҳолидаги натрий хлоридини ажратиб олиш; иккиламчи (маточный) эритмани совитиш ва бутқани филтрлаш ёрдамида натрий хлоратини ажратиб олиш, жароаёнга қайтариш;
тайёр маҳсулот – кальций-магний хлоратли дефолиантни қадоқлаш.

Кальций-магний хлоратли дефолиант олишнинг тавсия этилган технологияси УНКИ дефолиантлар лабораториясининг йириклаштирилган лаборатория қурилмасида ва «Фарғонаазот» АЖ нинг тажриба-саноат қурилмасида синовдан ўтказилди. Янги кальций-магний хлоратли дефолиант олишнинг асосий технологик кўрсаткичлари аниқланди ва тавсия этилган дефолиантнинг 1100 кг микдордаги тажриба-саноат намуналари ишлаб чиқарилди.

Олинаётган «ФанДеф» дефолиантининг таркиби қуйидагича, %: 37,0÷41,0 Σ Ca(ClO₃)₂+Mg(ClO₃)₂; 1,5 NaCl; 6,0÷8,0 Σ (CaCl₂+MgCl₂); унинг зичлиги 1,48÷1,50 г/см³; муҳити рН 4,0÷4,5 ва кристалланиш ҳарорати 12,0÷12,5°C.

Доломит минералларини хлорид кислота ёрдамида парчалаш маҳсулоти ва натрий хлорати асосида бир тонна кальций-магний хлоратли дефолиант олишнинг моддий баланси ҳисобланди. Доломитни хлорид кислотали парчалаб олинган кальций, магний хлорид эритмаси ва натрий хлорати асосида кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқаришини ташкил этишнинг иқтисодий самарадорлиги бўйича тахминий ҳисоблар олинди. «Фарғонаазот» АЖ да натрий хлорати ва импорт бишафитидан ишлаб чиқарилаётган суюқ магний хлоратли дефолиантнинг 1 тоннаси хомашё бўйича 2408,88 минг сўмни ташкил этади, маҳаллий хомашё асосида 1 тонна кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқариш эса 1376,28 минг, яъни 1032,6 минг сўмга арзондир. Амалдаги суюқ ХМД цехи қуввати - 11800 т/йил. Бунда хомашё сифатида 4779 минг АҚШ доллар ёки 13381,2 млн. сўмми 8850 тонна микдордаги импорт ҳисобланган бишофит ишлатилади. Тавсия этилаётган технология бўйича қуввати 11800 т/йил бўлган ишлаб чиқаришни ташкил этишда маҳаллий хомашё асосида 120,36 млн. сўмми 4012 тонна микдордаги доломит ва 6003,5 млн. сўм қийматдаги



7-расм. Кальций-магний хлоратли дефолиант олишининг принципиал технологик тизими

1 - натрий хлоратини эритиш баки; 2 - буфер баки; 3 a/b - марказдан қочма насослар; 4; 7; 27 - иссиқлик алмаштиргичли қурилма; 5 - реактор-буғлатгич-кристаллизатор (РБК); 6 - циркуляцион насос; 8 – конденсатор; 9 – эжектор; 10 - аралашув конденсатори; 11 - конденсат баки; 12 - вакуум-насос; 13; 21 - вакуум лентали филтрлар; 14; 15 – реакторлар; 16; 22 – сепараторлар; 17; 23 – вентиляторлар; 18; 19; 24; 26 – йиғгичлар; 25 - қадокловчи қурилма; VP4 – тўйинган буғ; CD4 – конденсат; DI - дистилланган сув; CW - айланма сув; KMX - кальций, магний хлоридлари эритмаси; NX - NaCl электролизга; XN–NaClO₃

8614 тонна миқдордаги хлорид кислотаси ишлатилади. Бунда асосий хомашё бўйича умумий сарф 6123,86 млн. сўмни ташкил этади. Шундай қилиб, маҳаллий хомашё асосида кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқаришини ташкил этишда фақатгина хомашё ҳисобига иқтисодий тежалиш 7257,33 млн. сўм, яъни 54% га тенг бўлади. Кальций-магний хлоратли дефолиантнинг яна бир афзаллиги, у 37,0-41,0% таъсир этувчи моддасига эга, яъни 35,0-36,0% таъсир этувчи моддасига эга суюқ ХМД га нисбатан концентрангандир.

Диссертациянинг бешинчи бобида **«Тавсия этилган дефолиантнинг экологик-токсикологик тавсифи, агрокимёвий самарадорлиги» «ФанДеф»** дефолиантининг ишчи эритмасини физик-кимёвий, эколого-токсикологик хоссалари, агрокимёвий самарадорлиги ва хлорат иони турғунлиги, зичлиги, қовушқоқлиги, муҳити (рН) бўйича олиб борилган тадқиқот натижалари келтирилган.

«ФанДеф» дефолиантининг дефолиацияловчи фаоллигини аниқлаш учун 2011-2015 йилларда Тошкент, Андижон, Фарғона вилоятлари фермер хўжаликлари, бундан ташқари Андижон, Фарғона ва Сурхандарё вилоятлари ПСУЕАИТИ илмий-тажриба станцияларининг кичик ва кенг дала майдонлари шароитларида «Андижон-36», «Андижон-35», «Наманган-77», «С-6524», «Наврўз», «УзПИТИ-2010» ўрта толали ғўза навларида агрокимёвий синовлари ўтказилди. Ғўзанинг ҳар хил навлари ва турли тупроқ-иқлим шароитларида ўтказилган кўп йиллик агрокимёвий синов натижалари дефолиантни юқори самарадорликка эга эканлигини кўрсатди. «ФанДеф» препарати 6,0-7,0 л/га меъёрида қўлланилганда ғўза барги ва унинг кўсакларига «юмшоқ» таъсир этиши ҳамда ғўзадаги физиологик жараёнларни кучайтириши аниқланди. Натижада барглари тўкилиши 86-92%, (этанол ХМД дефолиантида бу кўрсаткич 79-80%), пахта ҳосилдорлиги назоратга нисбатан ўртача 2,1 ц/га га юқори бўлиши исботланди. Агарда ғўзани йиллик экиш майдони ўртача 1000 гектарни қамраб олган деб ҳисобласак, дефолиация учун 21679,92 млн. сўм қийматидаги 9000 кг суюқ ХМД дефолианти ёки 12386.57 млн. сўм қийматидаги 9000 кг «ФанДеф» дефолианти талаб этилади. Яъни, «ФанДеф» препарати билан ишлов бериш таннархи суюқ магний хлорати (ХМД) дефолиантига солиштирилганда 9293,355-10325,95 млн. сўм арзондир (4,0 баробар, 75%).

Дефолиантларни қишлоқ хўжалигида қўллашга қўйиладиган энг муҳим талаблардан бири уларнинг инсонлар, иссиқ қонли ҳайвонлар ва атроф муҳитга ҳавфсизлиги ҳисобланади. Препаратлар тупроқ, ҳаво, сув ҳавзалар, ўсимликлар ва пахта уруғларида тўпланиши ва сақланиб қолмаслиги лозим. Ўзбекистон Республикаси соғлиқни сақлаш вазирлигининг Санитария, гигиена ва касб касалликлари илмий текшириш институти лабораторияси ходимлари билан ҳамкорликда ўтказилган эколого-токсикологик тадқиқотлари шуни кўрсатдики, «ФанДеф» дефолианти ҳавфлилиги бўйича IV-синф кам захарли препаратлар синфига таълуқлидир. Ўтказилган тадқиқотлар асосида «ФанДеф дефолиантини қишлоқ хўжалигида қўллашда

атроф муҳит муҳофазаси ва аҳоли соғлиғини сақлаш бўйича услубий қўлланма» чоп этилди. «ФанДеф» дефолианти ҳар томонлама агрокимёвий синовлардан ўтказилди ва Ўзбекистон Республикаси Давлат кимё комиссияси томонидан қишлоқ хўжалигида дефолиант сифатида қўллашга тавсия этилди.

ХУЛОСА

«Маҳаллий хомашёлар асосида кальций-магний хлоратли дефолиант олишнинг технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Пахта ҳосилини муваффақиятли йиғиб олиш, унинг экспортбоблигини ошириш, кузги-қишки тадбирларни барвақт бошлашда ғўза дефолиясини ўтказишни долзарблиги ва зарурлиги тавсифланди. Олиб борилган тадқиқотлар республика фан ва технология тараққиётининг устувор йўналишларига мослигини илмий ва амалий аҳамияти ёритиб берилди.

«Шўрсу» ва «Пачкамар» конлари доломитларининг таркиби ва хоссалари - кимёвий, физик-кимёвий, физик-механик таҳлил усуллари ёрдамида ўрганилди. Намуналарда қуйидаги кимёвий таркибларга эга: $\text{CaO} = 30\text{-}31,5\%$ ва $\text{MgO} = 19,2\text{-}19,4\%$, $\text{CO}_2 = 45,0\text{-}45,5\%$, металл оксидлари $1,42\%$ ва кремний оксиди $2,87\%$.

2. «Шўрсу» ва «Пачкамар» конлари доломитларини хлорид кислотаси билан ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлган кўпикланиш жараёни кислота концентрацияси, ҳарорат, вақт давомийлиги ва аралаштиргичнинг айланиш тезлигига боғлиқ равишда тадқиқотлар ўтказилган. Кислотанинг концентрацияси ортиши билан эритмани қовушқоқлиги ошади, бу эса кўпик каррасини кўтарилишига ҳамда кўпикнинг турғунлигини сақланиб туришига олиб келади. Жараёнда ҳароратни ошириш кўпикланишни жадаллашувига олиб келади, аммо эритмалар қовушқоқлигини камайиши кўпикнинг яшаш «умри» ни пасайтиради. Аралаштиргичнинг айланиш тезлигини ошириш билан кўпик карраси ва унинг турғунлиги камаяди. Ўтказилган тадқиқотлар асосида доломитни хлорид кислота билан парчалашни икки босқичда олиб бориш тавсия этилди (биринчи босқичга умумий кислотанинг $35\text{-}40\%$ берилади, иккинчи босқичга эса қолган $60\text{-}65\%$ кислота берилади). Бунда кўпикланиш жараёни сезиларли даражада камаяди.

3. Долomitни хлорид кислотаси билан парчалаш жараёни кислота концентрацияси, ҳарорат ва вақт давомийлигида, кейинчалик суспензия таркибидаги эримай қолган қолдиқлар - филтрлаш, тиндириш ҳамда марказдан қочма кучлар ёрдамида ажратиш тадқиқ этилди. Ҳароратга боғлиқ равишда парчалаш жараёнининг асосий кинетик кўрсаткичлари аниқланди ва парчаланиш тезлик константаси ва унинг логарфими ҳисобланди. Парчалаш жараёнининг мақбул кўрсаткичлари аниқланди: HCl концентрацияси – $31,0\%$, ўзаро таъсирлашув вақти – 30 дақиқа, ҳарорат – $30\text{-}40^\circ\text{C}$ ва суспензия таркибидаги эримайдиган қолдиқларни узлуксиз ажратиш учун жараённи

марказдан қочма куч ҳосил қилувчи қурилмаларда олиб бориш мақсадга мувофиқ.

Доломитни хлорид кислота билан парчалаш орқали кальций, магний хлоридлари эритмасини олишнинг принципиал технологик схемаси тавсия этилиб, ишлаб чиқаришнинг моддий баланси ҳисобланди. Кальций, магний хлоридлар эритмасининг хомашёлар бўйича 1 тоннасининг таннархи 625284,0 сўмни, четдан келтириладиган импорт бишофитнинг 1 тоннасининг таннархи эса 1512000 сўмни ташкил этади. Хомашё сифатида тавсия этилаётган кальций, магний хлоридлар эритмаси, бишофитга нисбатан 2,4 марта арзондир.

4. Кальций, магний хлориди ва натрий хлорати асосида кальций-магний хлоратли дефолиант олиш жараёнини асослайдиган $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$; $[56,06\%MgCl_2+40,77\%CaCl_2+3,17\%NaCl]-NaClO_3-H_2O$ мураккаб системалардаги компонентларнинг ўзаро таъсирлашуви кенг ҳарорат ва концентрация оралиғида ўрганилди ва уларнинг политермик эрувчанлик диаграммалари қурилди. Кальций, магний хлоридлардан ташкил топган сувли системада куйидаги таркибли $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ туз ҳосил бўлиши аниқланди. Кальций, магний хлоридлари ва натрий хлорати иштирокидаги мураккаб системанинг диаграммасида натрий хлоридининг кристалланиш майдони чегараланди, бу эса кальций, магний хлоридлари ва натрий хлорати орасида алмашилиш реакцияси боришини англатади. Ҳарорат ва дастлабки моддаларнинг концентрацияси ортиши билан сувли муҳитда конверсия жараёни яхши бориши аниқланди.

5. «Шўрсу» ва «Пачкамар» конлари учун кальций, магний хлоридларини мос хлоратларига конверсиялаш ҳарорат ва жараён давомийлигига боғлиқлиги ўрганилди. Конверсия жараёнининг фаолланиш энергияси, конверсия тезлигининг константаси ва ҳарорат коэффиценти ҳисобланди. Конверсия жараёни $90^\circ C$ ҳароратда 120 дақиқа давомида эритмаларни буғлатиш орқали олиб бориш лозимлиги аниқланди.

6. Ўтказилган тадқиқотлар асосида янги кальций-магний хлоратли дефолиант олишнинг принципиал технологик схемаси тавсия этилди, янги дефолиант ишлаб чиқаришнинг моддий баланси ҳисобланди. Амалдаги магний хлорат ишлаб чиқариш цехининг йилик қуввати 11800 т. Бунда хомашё сифатида 4779 минг АҚШ доллар ёки 13381,2 млн. сўмга тенг 8850 тонна импорт бишофит ишлатилади. Маҳаллий хомашёлар асосида дефолиант ишлаб чиқаришни ташкил этишда эса 120,36 млн. сўмдаги 4012 тонна доломит ва 6003,5 млн. сўмга 8614 тонна хлорид кислотаси ишлатилади. Бунда асосий хомашё бўйича умумий сарф 6123,86 млн. сўмни ташкил этади. Шундай қилиб, маҳаллий хомашё асосида кальций-магний хлоратли дефолиант ишлаб чиқаришини ташкил этишда фақатгина хомашё ҳисобига 7257,33 млн. сўм тежаллади. «ФанДеф» препарати саноат қурилмаларида ишлаб чиқариш орқали синовдан ўтказилди ва 1100 кг тажриба-синов наъмунаси олинган.

7. Кальций-магний хлорат дефолианти турли ғўза навлари ва тупроқ-иқлим шароитларида кўп йиллик агрокимёвий синовлардан

Ўтказилди ва «ФанДеф» дефолианти юқори дефолиацияловчи фаолликка эга эканлиги, ҳамда магний хлорат дефолиантига нисбатан ғўза барги ва унинг кўсакларига «юмшоқ» таъсир этишини кўрсатди. Синов натижаларига кўра, «ФанДеф» препарати қўлланилганда пахта ҳосилдорлиги ўртача 2,1 ц/га ошиши аниқланди.

Агарда йиллик ғўза экин майдони ўртача 1000 гектар деб ҳисобласак, унда унга ишлов бериш учун 21679,92 млн. сўмдаги 9000 кг суяқ ХМД ёки 12386,57 млн. сўм қийматдаги 9000 кг «ФанДеф» талаб этилади. Яъни ғўза майдонларини «ФанДеф» препарати билан ишлов бериш таннархи суяқ ХМД га нисбатан 9293,355 млн. сўм арзондир.

8. Санитария, гигиена ва касб касалликлари илмий-тадқиқот институти томонидан «ФанДеф» дефолиантининг токсикологик тавсифини ўрганиш бўйича тадқиқотлар ўтказилган, натижада препарат захарлилик кўрсаткичи IV-синфга мансублиги аниқланди. Ушбу институт томонидан «ФанДеф» дефолиантини қишлоқ хўжалигида ишлатишда атроф-муҳитни муҳофазаси ва аҳоли соғлиғини сақлаш бўйича методик тавсиянома» ишлаб чиқарилди. «ФанДеф» препарати Ўзбекистон Республикаси Давлат кимё комиссияси томонидан синовлардан ўтказилди ва қишлоқ хўжалигида ғўза дефолианти сифатида қўллаш учун тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 16.07.2013.К/Т.14.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ
ЦЕНТРЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ, ТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ И ТАШКЕНТСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ХАМРАКУЛОВ ЗОХИДБЕК АБДУСАМАДОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ХЛОРАТ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВОГО ДЕФОЛИАНТА НА ОСНОВЕ
МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

**02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе
(Технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

ТАШКЕНТ – 2016

Тема докторской диссертации зарегистрирована под номером 18.11.2015/В2015.3-4.Т562 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.ionx.uz и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант:

Тухтаев Сайдирахрал

доктор химических наук, профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан

Официальные оппоненты:

Намазов Шафоат Саттарович

доктор технических наук, профессор

Усманов Султан Усманович

доктор технических наук, профессор

Жуманиязов Махсуд Жаббиевич

доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Ферганский политехнический институт

Защита состоится «28» июня 2016 года в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета 16.07.2013.К/Т.14.01 при Институте общей и неорганической химии, Научно-исследовательском центре химии и физики полимеров, Ташкентском химико-технологическом институте и Ташкентском государственном техническом университете по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за №3, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «28» мая 2016 года.

(протокол рассылки №3 от 28.05.2016 г).

Б.С.Закиров

Председатель Научного совета по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н.

А.М.Реймов

Учёный секретарь Научного совета по присуждению учёной степени доктора наук, д.т.н.

С.С.Хамраев

Председатель Научного семинара при Научном совете по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире из 13,5 млрд. га земель 1,4 млрд. га предназначены для выращивания сельскохозяйственной продукции. Высокие росты населения и их потребности обуславливают более эффективное использование земель.

В сельском хозяйстве Узбекистана особое внимание уделяется на широкое внедрение современных агротехнологий и улучшение мелиоративного состояния орошаемых земель. В постоянном повышении урожайности и улучшении плодородия земель важную роль играют химические препараты – минеральные удобрения, стимуляторы роста, пестициды, в том числе дефолианты и десиканты.

Одним из условий успешной и качественной уборки урожая хлопка – сырца в доморозный период является проведение дефолиации хлопчатника. Проведение качественной дефолиации дает возможность осуществлять полную уборку хлопка в сжатые сроки. Это создает условие для раннего посева зерна, проведения осенне-зимних мероприятий и получения обильного урожая следующего года.

Локализация сырьевой базы промышленных предприятий и получение на их основе импортозамещающих продуктов, насыщение внутреннего рынка необходимыми потребительскими товарами, а также увеличение роста экспортного потенциала является одним из важных преобразований проводимых в Республике. При решении данной задачи одной из актуальных проблем является использование в качестве сырья, вместо импортного «бишофита», продуктов солянокислотного разложения местного доломита с получением раствора хлоридов кальция, магния и переработкой их с хлоратом натрия конверсионным методом в малотоксичные, высокоэффективные новые дефолианты, ускоряющие созревание и раскрытие коробочек хлопчатника, таким образом можно снизить производственные затраты предприятий и тем самым снизить себестоимость готовой продукции.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указе Президента Республики Узбекистан № 4707 от 4 марта 2015 года «О программе мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации производства на 2015-2019 годы» и постановлений Кабинета Министров Республики Узбекистан № 3 от 4 марта 2015 года «О дополнительных мерах по сокращению производственных затрат и снижению себестоимости продукции в промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации.

Научные исследования, направленные на улучшение биологических, физиологических и эколого-токсикологических свойств органических и неорганических дефолиантов, а также на разработку технологий их производства, проводятся в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, Florida Industrial and Phosphate Research Institute (США), Indian Council of Agricultural Research (Индия), Cotton in Central China and Virulence on Selected Cotton Cultivars (Китай), University of Tennessee Institute of Agriculture (США), Cotton Research Institute in Multan and Islamabad (Пакистан), University of Cordoba (Испания), Chinese Academy of Agricultural Sciences (Китай), и в Научно-исследовательских институтах Удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ, Россия), Общей и неорганической химии (ИОНХ АН РУз, Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по получению дефолиантов на основе органических веществ и их усовершенствованию получены ряд научных результатов, в том числе: с целью улучшения физиологических свойств разработан органический препарат этрел, действующим веществом, которого является 2-хлорэтилфосфоновая кислота $-C_1CH_2CH_2P(OH)_2O$ (научный центр «Amhem», США); синтезирован тидиазурон-действующее вещество дефолианта дропп, ускоряющее созревание и раскрытие коробочек хлопчатника (научный центр «Shering», Германия); разработан дефолиант под названием дропп-ультра одновременно служащий опадению листьев и удалению сорняков (научные центры совместных предприятий германских фирм «Hechst» и «Shering»); на основе деметипина созданы дефолинаты харвейд, реглон и грамоксон (научный центр «Uniroyal Chemical», США); получен пикс (хлорид мепиквата) – хлорид 1,1'-диметил-пиперидина (научный центр «BASF», Германия).

В мире по синтезу и усовершенствованию технологий производства органических и неорганических дефолиантов по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: по получению комплекснодействующих малотоксичных неорганических препаратов на основе цинамидов, хлоратов, хроматов, бихроматов и йодидов; органических препаратов с заранее заданными свойствами на основе тиоэфиров, полисульфидов, сульфоксидов, производных гидразина, альдегидов и их производных, галогенкарбоновых кислот, производных карбоновых и тиокарбоновых кислот, гетероциклических и фосфоорганических соединений.

Степень изученности проблемы. Дефолианты хлопчатника и их биологические, физиологические и агрономические и технологические аспекты были периодическим систематическим образом изучены М.Н. Набиевым, А.И. Имамалиевым, Т.С. Закировым, Н.Н. Мельниковым, А.М. Пругаловым, Л.Д. Стоновым, К.Е. Овчаровым, Н.Ф. Зубковым, С. Тухтаевым, С.Ш. Рашидовой, Х. Кучаровым, А.А. Умаровым, Ш.Ж. Тешаевым, Р.С. Назаровым, Ф.Х. Хошимовым, Ф.Ж. Тешаевым и они в настоящее время служат основой для развития данного направления.

В мире такими учеными, как J.C. Suttle, F.R.H. Katterman, W.C. Hall, L.C. Brown, C.L. Rhynе проведены научные исследования по получению и разработке технологий производства дефолиантов на основе органических веществ.

До настоящего времени в республике разработаны и внедрены в производство различные технологии производства дефолиантов хлопчатника. Однако исходное сырье этих дефолиантов привозилось из-за рубежа. В литературе имеются сведения по разложению доломитных минералов азотной (М.Л. Чепелевецкий), фосфорной (П. Бозаджиев, К. Узунова, Б. Михайлов) и серной кислотами (И.К. Иргашев). В Нигерии исследовано разложение доломитного минерала соляной кислотой (А.А. Vaba, А.О. Omipidan, F.A. Adekola). Эти работы направлены на получение минеральных удобрений и других видов продукции из неорганических соединений. Предложен способ получения кристаллов гипса (сульфат кальция) и бишофита (хлорид магния), включающий обработку полубожженного доломита соляной кислотой с последующей обработкой серной кислотой (А.Т. Дадаходжаев). Конечной целью этих исследований не являлось получение хлорат кальций-магниевый дефолианта.

Не имеются сведения по научным основам процесса и технологии производства хлорат кальций-магниевый дефолианта путем разложения доломитного минерала соляной кислотой с получением раствора хлоридов кальция, магния и последующей его конверсией с хлоратом натрия.

Решение данных вопросов дает возможность создания малотоксичных высокоэффективных новых дефолиантов, ускоряющих созревание и раскрытие коробочек хлопчатника с использованием в качестве сырья вместо импортного «бишофита» местного доломитного минерала путем его разложения соляной кислотой с получением раствора хлоридов кальция, магния с последующей его конверсией хлоратом натрия.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Института общей и неорганической химии АН РУз по темам: ФА-А12-Т154 «Получение и применение в сельском хозяйстве малотоксичного хлорат кальций-магниевый дефолианта из местного сырья и новых более эффективных препаратов на его основе» (2012-2014 гг) и ФА-А12-141 «Разработка технологии производства новых эффективных хлоратсодержащих дефолиантов комплексного действия из минерального сырья республики» (2015-2017 гг).

Целью исследования является разработка технологии получения малотоксичного и высокоэффективного дефолианта путем разложения доломитного минерала соляной кислотой с последующей конверсией образующегося продукта хлоратом натрия.

Задачи исследования:

изучение химического состава, физико-химических свойств, а также определение минерального состава доломитов месторождений «Шорсу»

Ферганской и «Пачкамар» Кашкадарьинской областей;

исследование процесса пенообразования при разложении доломита соляной кислотой и нахождение путей снижения пены;

изучение кинетики разложения доломита соляной кислотой в зависимости от концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса, исследование процесса фильтрации продуктов кислотного разложения доломита;

разработка оптимального технологического режима, технологической схемы и материального баланса производства получения хлоридов кальция и магния;

изучение взаимного влияния компонентов в системах: $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ и $[56,06\%CaCl_2+40,77\%MgCl_2+3,17\%NaCl]-NaClO_3-H_2O$ в политермических условиях;

исследование кинетики конверсии хлоридов кальция и магния с хлоратом натрия в зависимости от температуры и продолжительности, нахождение оптимальных параметров процесса, изучение процесса фильтрации для удаления осадков хлорида и хлората натрия после конверсии;

разработка принципиальной технологической схемы и составление материального баланса процесса получения хлорат кальций-магниевый дефолианта, наработка опытных партий нового дефолианта, а также проведение разносторонних агрохимических и эколого-токсикологических испытаний, подготовка нормативно-технической документации процесса производства.

Объектом исследования являются доломиты месторождений «Шорсу» и «Пачкамар, соляная кислота, хлориды кальция и магния, хлораты натрия, кальция и магния.

Предмет исследования процессы разложения доломитного минерала соляной кислотой, получения хлорат кальций-магниевый дефолианта путем конверсии образовавшегося раствора хлоридов кальция, магния с хлоратом натрия, растворимость и взаимное влияние компонентов в сложных системах, кроме того изучение химических и физико-химических свойств исходного сырья и готовых продуктов.

Методы исследования. В диссертации применены химические и физико-химические, в том числе рентгенофазовый, термогравиметрические и визуально-политермический методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определена возможность получения нового хлорат кальций-магниевый дефолианта с использованием вместо импортного бишофита сырья, полученного на основе солянокислотного разложения местных доломитов и разработана принципиальная технологическая схема;

определены оптимальные технологические параметры процесса разложения доломитов соляной кислотой: концентрация HCl – 31,0%, время взаимодействия 30-35 минут, температура процесса 30-40°C, при этом доказано суммарное извлечение CaO и MgO составляет 99,42-99,60%;

впервые получены новые данные по взаимному влиянию компонентов в сложных водных системах, состоящих из хлоридов и хлоратов кальция, магния и натрия, на их основе построены политермические диаграммы растворимости и научно обоснована возможность получения нового хлорат кальций-магниевый дефолианта;

определены оптимальные параметры процесса конверсии раствора хлоридов кальция, магния с хлоратом натрия;

определены энергии активации, порядок и константа скорости реакции процесса конверсии, установлена их зависимость от температуры, в результате которого разработана технология получения нового хлорат кальций-магниевый дефолианта.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана технология производства хлоридов кальция и магния путем солянокислотного разложения местных доломитных минералов, а это полностью заменяет импортное сырье – бишофит;

разработаны технологическая схема и материальный баланс производства нового хлорат кальций-магниевый дефолианта и предложены оптимальные технологические параметры процесса;

на опытно-промышленной установке АО «Ферганаазот» выпущен 1100 кг опытной партии нового дефолианта, проведены агрохимические испытания, рекомендовано к использованию в сельском хозяйстве в качестве дефолианта.

Достоверность результатов исследования. Результаты использованных химических (аналитическая химия) и физико-химических (рентгенофазовый, термогравиметрический, визуал-политермический) методов анализа подтверждены укрупненными и опытно-промышленными испытаниями, а также рекомендацией к применению предложенного препарата в сельском хозяйстве в качестве дефолианта хлопчатника.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость исследования заключается в выявлении основных закономерностей в процессах получения хлоридов кальция и магния путем солянокислотного разложения доломита и конверсии продуктов разложения с хлоратом натрия; в полученных новых сведениях по взаимной растворимости компонентов в сложных водных системах, состоящих из хлоридов и хлоратов кальция, магния и натрия, которые служат научной основой технологии получения нового хлорат кальций-магниевый дефолианта.

Практическая значимость заключается в том, что разработаны технологии получения раствора хлоридов кальция и магния путем солянокислотного разложения доломита и на его основе хлорат кальций-магниевый дефолианта. Результаты агрохимических испытаний показали высокую эффективность полученного дефолианта и он рекомендован к применению в сельском хозяйстве. После организации производства этого дефолианта отпадает необходимость закупки за валюту магнийсодержащего сырья – бишофита и республика будет обеспечена новым эффективным

дефолиантом.

Внедрение результатов исследования. Дефолиант “ФанДеф” включен Госхимкомиссией Республики Узбекистан в список препаратов, разрешенных к применению в сельском хозяйстве (Справка от 13 апреля 2016 года №2-5-60); разработаны методические рекомендации по охране окружающей среды и здоровья населения при применении в сельском хозяйстве дефолианта ФанДеф и утверждены Министерством здравоохранения Республики Узбекистан (18 ноября 2015 года);

практическое внедрение технологии получения хлорат кальций-магниевый дефолианта осуществлено в акционерном обществе «Ферганаазот» и наработаны 1100 кг опытно-промышленной партии продукта (Справка АО «Ферганаазот» от 8 января 2016 года №37/97); По предлагаемой технологии за счет использования вместо импортного бишофита местного сырья – доломита производится ещё один новый эффективный хлорат кальций-магниевый дефолиант.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на Международных и Республиканских научно-практических конференциях: «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике» (Ташкент, 2010г); «Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари» (Хорезм, 2011г); «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан», посвященной 20-летию независимости Республики Узбекистан (Нукус, 2011 г); «Қишлоқ хўжалигида янги тежамкор агротехнологияларни жорий этиш» (Ташкент, 2011г); «Зеленая химия в интересах устойчивого развития» (Самарканд, 2012г); «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли» (Навои, 2012г); «Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш» (Фергана, 2012г); «Органик ва ноорганик ингредиентлар асосидаги янги композицион материаллар» (Ташкент, 2012г); «Материалы региональной Центрально-азиатской международной конференции по химической технологии» (Москва, 2012г); «Тупроқ унумдорлигини ошириш, ғўза ва ғўза мажмуидаги экинларни парваришлашда манба тежовчи агротехнологияларни амалиётга жорий этишнинг аҳамияти» (Ташкент, 2012г); «Современные тенденции технических наук (II)» (Уфа, 2013г); «Современные техника и технологии горно - металлургической отрасли и пути их развития» (Навои, 2013г); «Ўзбекистон пахтачилигини ривожлантириш истикболлари» (Ташкент, 2014г); «Современные актуальные проблемы естественных наук» (Актобе, 2014 г); «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education» (Boston, 2016г); на научном семинаре Научного совета 16.07.2013.К/Т.14.01 при Институте общей и неорганической химии АН РУз, Научно-исследовательском центре химии и физики полимеров, Ташкентском химико-технологическом институте и Ташкентском государственном техническом университете от 10 марта 2016 года.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 31 научных работ, в том числе 12 в республиканских и 3 в зарубежных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, список использованной литературы, приложений. Объём диссертации составляет 167 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние дефолиации хлопчатника»** приводится литературный обзор, в частности, трактовка физиологических процессов при дефолиации хлопчатника, даётся характеристика дефолиантов на основе органических и неорганических соединений. Приводятся исчерпывающие сведения по химическим и физико-химическим исследованиям, посвященным вопросам создания, разработке получения хлоратсодержащих дефолиантов. Отдельно рассмотрены способы и технологии получения хлоратсодержащих дефолиантов.

Анализ литературы свидетельствует о необходимости поиска местного сырья для синтеза высокоэффективного и «мягко» действующего хлорат кальция-магниевого дефолианта из местного природного доломита, путем разложения его соляной кислотной и последующей конверсией продуктов разложения с хлоратом натрия.

Во второй главе диссертации **«Характеристика исходного сырья и методика проведения экспериментов»** дана характеристика исходного, в частности доломитов месторождений «Шорсу» Ферганской области и «Пачкамар» Кашкадарьинской области, а также соляной кислоты, хлоридов и хлоратов кальция, магния и натрия. Приведены методы химического и физико-химического, физико-механического анализа, а также методика экспериментальных исследований по разработке эффективных хлоратсодержащих дефолиантов.

Определен химический состав доломитов месторождений «Шорсу» и «Пачкамар» (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав образцов доломитов (масс. %)

Наименование месторождения доломита	Содержание в % на воздушно сухое вещество												
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	FeO	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ.	CO ₂
«Шорсу»	31,48	19,17	0,32	0,29	0,25	2,87	0,01	0,02	0,05	0,15	0,03	0,3	45,0
«Пачкамар»	30,02	19,36	0,39	0,24	0,25	2,74	0,01	0,03	0,25	0,10	0,15	0,3	45,4

Данные рентгенофазового и термического анализа образцов доломитов «Шорсу» и «Пачкамар» подтверждают результаты химического анализа о высоком содержании карбонатов кальция и магния в природном доломите.

Результаты изучения физико-механических свойств доломитов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств доломитов в зависимости от влажности

Технологические показатели	Влажность, %		
	1,0 – 1,5	2,0 – 2,2	2,4 – 2,5
«Шорсу»			
Плотность (ср.), г/см ³	2,74	2,80	2,83
Насыпной вес, г/см ³	1,23	1,26	1,31
Естественный угол откоса, град	39,6	41,1	42,2
Текучесть, сек	15,0	18,0	20,0
«Пачкамар»			
Плотность (ср.), г/см ³	2,74	2,82	2,85
Насыпной вес, г/см ³	1,23	1,26	1,31
Естественный угол откоса, град	38,7	40,2	41,4
Текучесть, сек	14,0	18,0	19,0

В третьей главе диссертации «Исследование процесса получения хлоридов кальция и магния солянокислотным разложением доломита» изучен процесс разложения доломитов «Шорсу» и «Пачкамар» соляной кислотой с целью получения хлоридов кальция и магния.

Кислотная переработка высококарбонатных доломитов сопровождается пенообразованием. В качестве параметров, характеризующих процесс пенообразования, принимали кратность пены и продолжительность ее существования – время «жизни». Изучение пенообразующей способности образцов доломитов проводили при 10-30°C с применением соляной кислоты 25,0%, 31,0% и 35,0% -ной концентрации и скорости оборотов мешалки 250-300 об/мин. Зависимость пенообразующей способности доломита «Шорсу» от концентрации кислоты и температуры процесса приведена в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость пенообразующей способности доломита от концентрации соляной кислоты и температуры процесса

Наименование месторождения доломита	Концентрация HCl, %	Температура, °С					
		10		20		30	
		К _п	τ, с	К _п	τ, с	К _п	τ, с
«Шорсу»	25,0	9,49	968	13,14	890	15,21	670
	31,0	13,11	1530	16,29	1300	18,05	1200
	35,0	18,81	2700	21,23	2200	23,03	1820

Из приведенных данных следует, что с увеличением концентрации кислоты кратность пены и время ее «жизни» возрастают. С повышением концентрации соляной кислоты от 25,0 до 35,0% кратность пены возрастает в среднем в 2,0 раза, а время «жизни» в 2,8 раза. Результаты исследования по изучению влияния температуры на процесс пенообразования при солянокислотной переработке доломитов показывают, что с повышением температуры увеличивается кратность пены, а её стабильность снижается.

На пенообразование влияет и дисперсный состав доломита. Например, при разложении доломита с размером частиц 0,1 ÷ -0,9 мм кратность пены в 2,7 раза больше, чем при разложении его фракции +5 ÷ -7 мм. Это явление, прежде всего, обуславливается тем, что выделение углекислоты из мелкой фракции значительно выше, чем из крупной. Таким образом, разложение высококарбонатных доломитов соляной кислотой протекает обильным пенообразованием, кратность которой зависит от концентрации кислоты, температуры процесса и тонины помола доломита.

Существуют различные способы подавления пены. Используя механическое воздействие на пену за счет изменения скорости движения лопастной мешалки можно легко разрушить её структуру. С этой целью было изучено изменение кратности пены при разложении сырья соляной кислотой в зависимости от концентрации кислоты и времени разложения при скорости оборотов мешалки 750 и 1000 об/минут. Так, при скорости мешалки 750 об/мин и концентрации кислоты 31,0% за 30 – секундный отрезок времени кратность пены достигает 12,1, а при 1000 об/мин она составляет 6,7, что меньше почти в 2 раза. Это показывает, что чем больше скорость оборота мешалки, тем меньше стабильность пены и время ее «жизни». На основе проведенных исследований установлено, что повышение концентрации соляной кислоты увеличивает кратность пены, что связано с повышением вязкости растворов. Повышение температуры процесса приводит к интенсивному пенообразованию, но уменьшение вязкости растворов снижает стабильность пены. Высокие обороты мешалки приводят к меньшей продолжительности «жизни» пены, а также к уменьшению пенообразования за счет ее разрушения. Но в любом случае кратность пены превышает значений 9,3-10,2 (рис. 1).

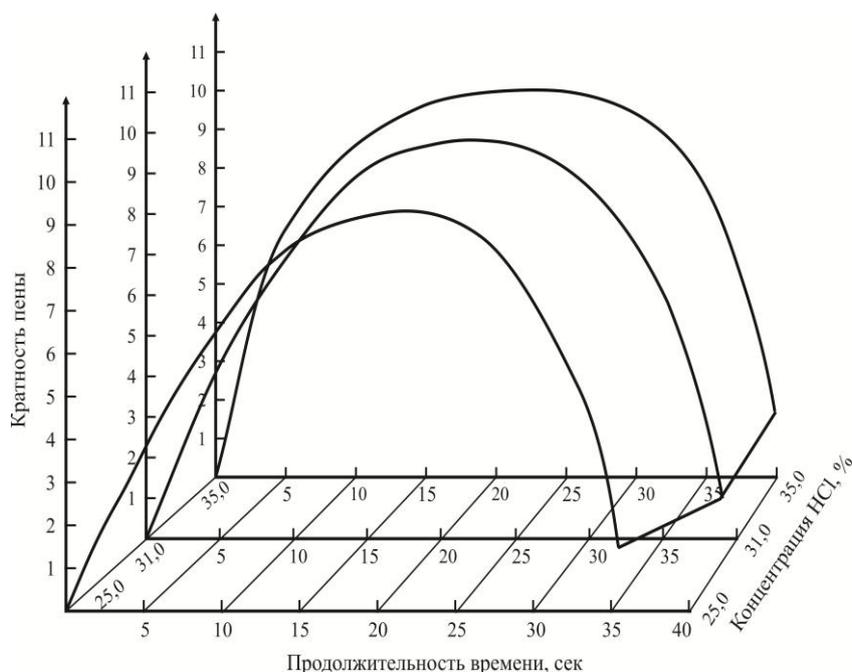


Рис. 1. Зависимость кратности пены от концентрации соляной кислоты и продолжительности процесса разложения доломита при скорости оборотов мешалки 1000 об/мин.

Этот показатель является высоким и может приводить к снижению производительности оборудования, в котором будет осуществляться процесс разложения доломита. При разложении доломита «Пачкамар» наблюдается аналогичная картина, что свидетельствует о близости его состава с доломитом «Шорсу». Для устранения обильного пенообразования нами предлагается осуществлять процесс разложения сырья в двух стадиях. На первой стадии процесс следует проводить в шнековом смесителе 35-40%-ной нормой соляной кислоты от стехиометрии. Это означает, что в шнековом смесителе из сырья будет удалено 35-40% CO_2 . На второй стадии в процессе доразложения образовавшейся пульпы норма соляной кислоты составляет остальные 60-65%. При этом пенообразование значительно уменьшается.

Для физико-химического обоснования процесса получения хлоридов кальция и магния изучена кинетика разложения доломитного минерала. Процесс разложения изучен в зависимости от концентрации HCl и температуры (рис. 2). При разложении доломита «Шорсу» 25,0% -ной соляной кислотой за 5 минут степень разложения (K_p) составляет 90,12%, за 30 минут 96,74%, т. е. наблюдается повышение степени разложения доломита на 6,62%. При разложении доломита 31,0 %-ной HCl за 5 минут степень разложения (K_p) составляет 89,44%, за 30 минут 96,12%, т.е. степень разложения доломита повышается на 6,68%. При разложении доломита 35,0% -ной HCl степень разложения (K_p) за 2 минуты составляет 78,20%. С увеличением времени взаимодействия с 5 до 30 минут степень извлечения CaO и MgO повышается в 1,1 и 1,2 раз соответственно.

Важным фактором, определяющим степень разложения доломита, является температура. Так, если при 20°C при разложении доломита 35,0% соляной кислотой в течении 1 минуты в раствор переходит 77,90%

CaO и MgO, то при 40°C этот показатель увеличивается на 4,02%, а при 60°C на 11,06%. Такая же закономерность наблюдается при разложении доломита 31,0 и 25,0% -ной соляной кислотой.

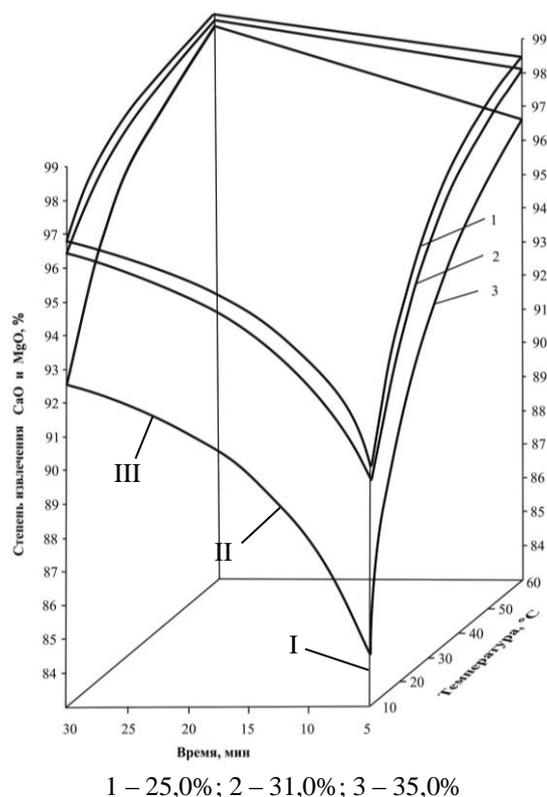


Рис. 2. Степень извлечения CaO и MgO в раствор при разложении доломита «Шорсу» в зависимости от времени, температуры и концентрации соляной кислоты

Из рис. 2 следует, что кинетическая кривая процесса разложения доломита двухстадийная. То есть, в начале скорость процесса определяется скоростью химической реакции кислоты с доломитом (кинетическая область в интервале от 0 до 75,0% -ного извлечения Σ CaO и MgO), а затем лимитирующим фактором становится скорость диффузии кислоты к доломиту и продуктов реакции в раствор. Зависимость $\lg K_{\text{разл.}}$ от времени можно представить в виде трех областей: кинетической – I, промежуточной – II и диффузионной – III. В области I и III характер зависимости $\lg K$ от $1/T$ близок к прямолинейному, поэтому процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка.

По опытным данным рассчитаны константы скорости реакции и энергии активации процесса разложения для доломита «Шорсу» (табл. 4).

Константа скорости реакции разложения доломита «Шорсу» в зависимости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и эмпирически выражается следующими уравнениями:

$$\text{для } 25,0\% \text{-ной HCl} \quad K = 31,05 \cdot e^{\frac{987,6}{T}}; \quad \text{для } 31,0\% \text{-ной HCl} \quad K = 33,82 \cdot e^{\frac{10798}{T}};$$

$$\text{для } 35,0\% \text{-ной HCl} \quad K = 35,73 \cdot e^{\frac{12635}{T}}.$$

Таблица 4

Зависимость константы скорости и энергии активации от температуры

T, °C	1/T · 10 ³	25,0% HCl		31,0% HCl		35,0% HCl	
		K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , ккал/моль	K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , ккал/моль	K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , ккал/моль
10	3,5	0,68121	2,21736	0,64712	2,53821	0,59731	3,0503
20	3,4	0,71098		0,68239		0,63676	
30	3,3	0,74229	2,06099	0,71942	2,19766	0,68067	2,40425
40	3,2	0,77864		0,74841		0,71468	
50	3,1	0,81772	1,60729	0,79503	1,70165	0,75740	2,10193
60	3,0	0,85569		0,83914		0,80564	

Рассчитанные по уравнениям значения $\lg K$ для 30°C и 40°C хорошо укладываются на графике (рис. 3).

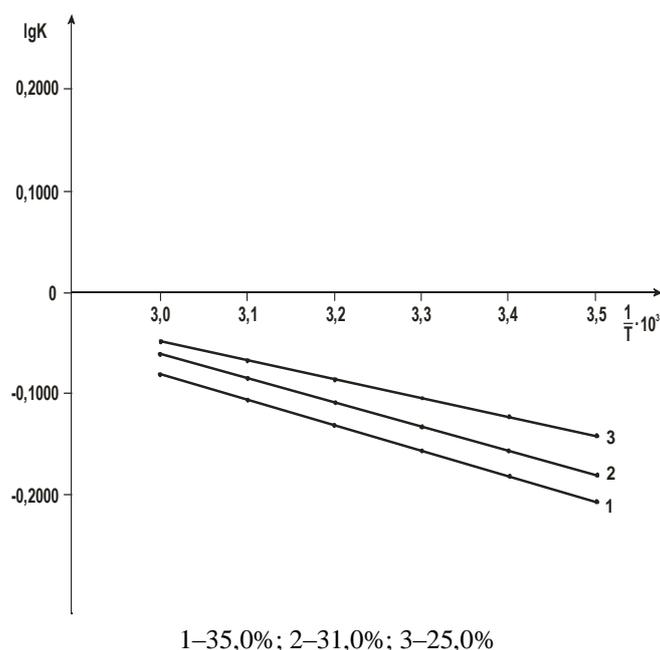


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции разложения доломита «Шорсу» от температуры и концентрации соляной кислоты

Из рис. 3 видно, что зависимость константы скорости реакции от температуры выражается прямой линией. На основе результатов лабораторных исследований по разложению доломита двух месторождений соляной кислотой установлены следующие оптимальные технологические параметры процесса: концентрация HCl – 31,0%, время взаимодействия 30 минут, температура 30-40°C. Результаты экспериментальных исследований по изучению кинетики солянокислотного разложения доломита «Пачкамар» идентичны с результатами полученными при исследовании «Шорсу».

С целью получения более чистого раствора хлоридов кальция и магния после солянокислотного разложения доломита необходимо отделить твердую фазу от полученной пульпы. Процесс отделения нерастворимого остатка от продуктов кислотного разложения доломита был изучен методами фильтрации, отстаивания и центрифугирования. Сравнительными

испытаниями показана целесообразность применения аппаратов с использованием центробежных сил. Для разделения пульпы продуктов солянокислотного разложения доломита процесс осветления солянокислотной пульпы доломитной муки провели на модельной гидроциклонной установке. Полученные результаты показали, что за 4 минуты степень осаждения частиц из продуктов солянокислотного разложения доломита соляной кислотой с концентрацией 25,0, 31,0 и 35,0% составляет соответственно 59,73, 59,36 и 58,21%. А за 20 минут эти значения составляют соответственно 99,87, 99,84 и 98,46%.

На основе полученных результатов предложена принципиальная технологическая схема получения раствора хлоридов кальция и магния. Схема состоит из следующих основных стадий:

двухступенчатое разложение доломитного минерала соляной кислотой;
очистка полученной суспензии от нерастворимых остатков с помощью центробежной силы, нейтрализация очищенного раствора хлоридов кальция и магния с помощью CaO до pH 5,0-6,0, очистка выбросных газов.

Разработанная технология апробирована на укрупненной лабораторной установке ИОНХ АН РУз и на опытной установке АО «Ферганаазот». Выпущены опытные партии раствора хлоридов кальция и магния. Рассчитан материальный баланс получения одной тонны раствора хлоридов кальция и магния из доломита и соляной кислоты. Произведен экономический расчет по сырью, согласно которому себестоимость одной тонны раствора хлоридов кальция и магния составляет 625284,0 сум. На рис. 4 приведена принципиальная блок схема получения раствора хлоридов кальция и магния.

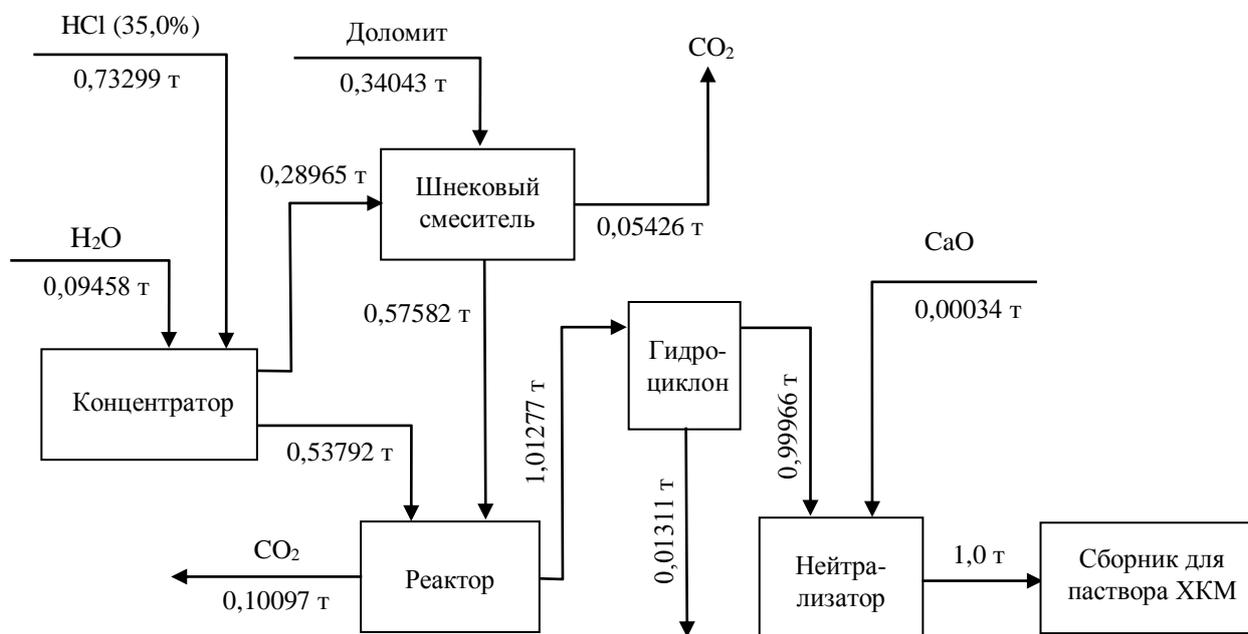


Рис. 4. Принципиальная блок-схема получения раствора хлоридов кальция и магния

Получаемый раствор хлоридов кальция и магния имеет состав, %: 35,0÷37,0 Σ CaCl₂+MgCl₂; 0,15÷0,2 NaCl, его плотность 1,32÷1,35 г/см³; pH 5,0÷6,0 и температура кристаллизации -2,2÷2,7°С.

В четвертой главе диссертации «Разработка способа получения хлорат кальций-магниевый дефолианта на основе раствора хлоридов кальция, магния и хлората натрия» физико-химическим методом обоснована и разработана технология получения хлорат кальций-магниевый дефолианта на основе хлората натрия и раствора хлоридов кальция и магния.

Для физико-химического обоснования процесса получения хлорат кальций-магниевый дефолианта на основе продуктов солянокислотного разложения доломита и хлората натрия изучена растворимость и взаимодействие компонентов в водных системах, включающих хлориды и хлораты кальция, магния и натрия в широком температурном и концентрационном интервале. Растворимость в системе $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ изучена с помощью семи внутренних разрезов. На фазовой диаграмме состояния данной системы разграничены поля кристаллизации: льда, двенадцати-, восьми- и шестиводного хлорида магния, шести-, четырех- и двухводных форм хлорида кальция и соединения состава $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ (рис. 5).

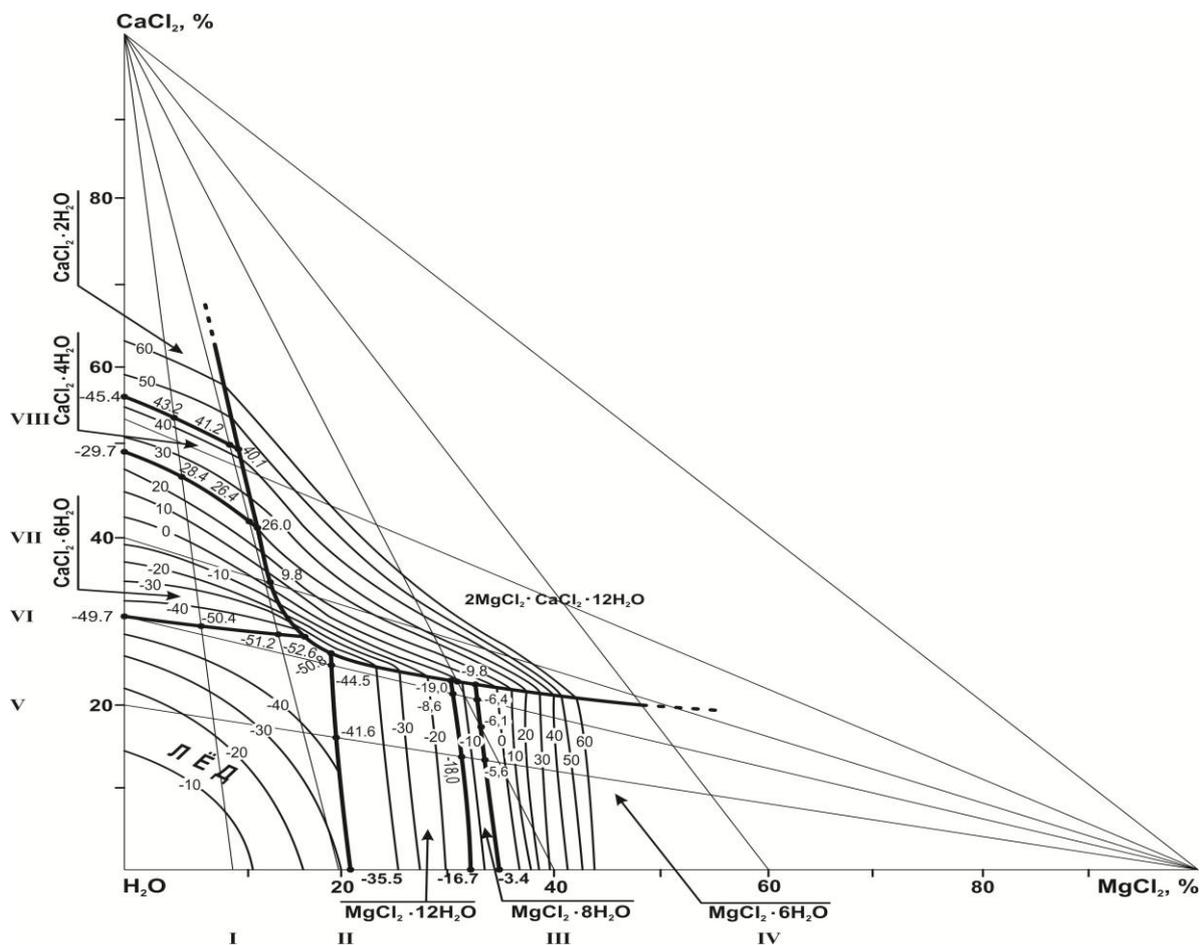


Рис. 5. Политермическая диаграмма растворимости системы хлорид кальция - хлорид магния - вода

Обнаруженное соединение выделено в кристаллическом виде и идентифицировано химическим и рентгенофазовым методами анализа.

Система $[56,06\%CaCl_2+40,77\%MgCl_2+3,17\%NaCl]$ - $NaClO_3-H_2O$ исследована с помощью десяти внутренних разрезов (рис. 6).

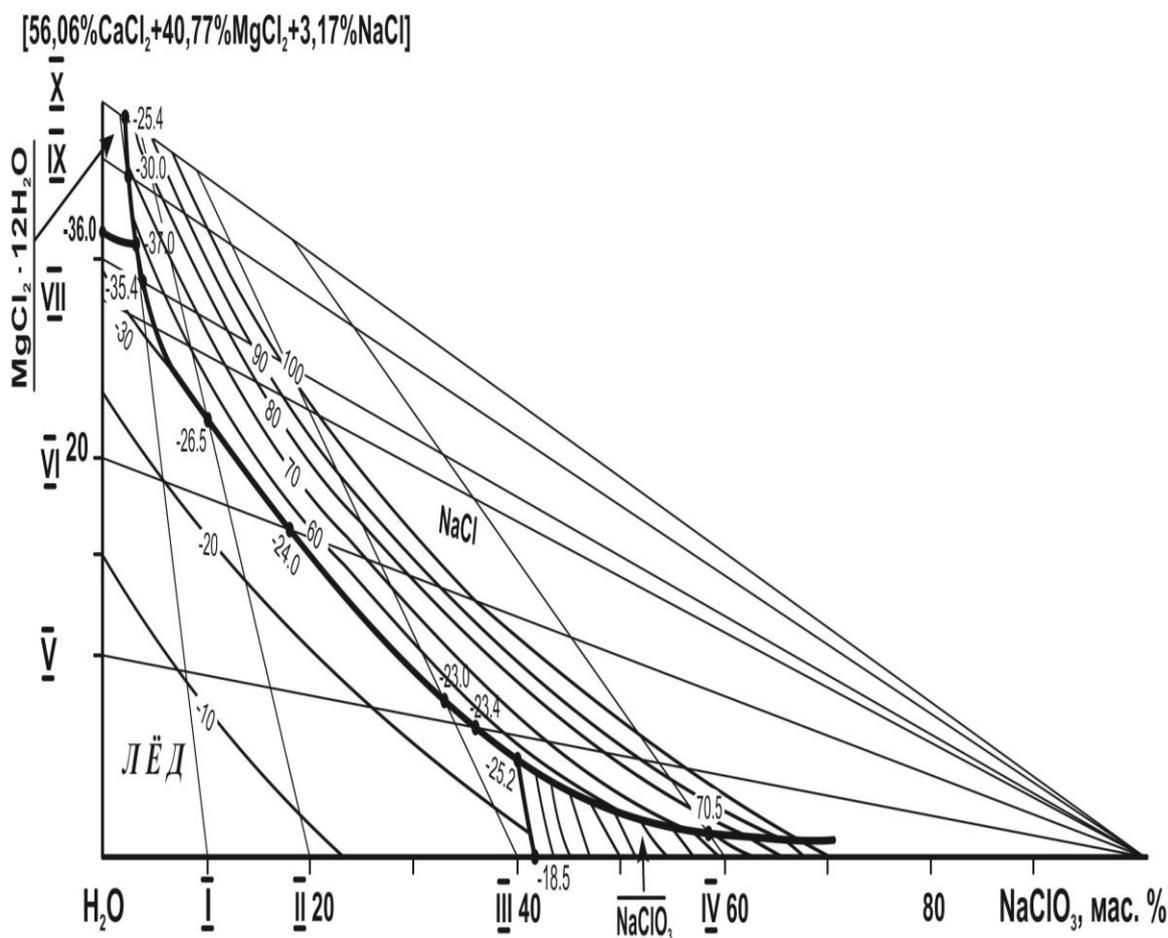


Рис. 6. Политермическая диаграмма растворимости системы [56,06%CaCl₂+40,77%MgCl₂+3,17%NaCl]-NaClO₃-H₂O

На основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы [56,06%CaCl₂+40,77%MgCl₂+3,17%NaCl]-NaClO₃-H₂O от температуры полного замерзания (-37,0°C) до 100°C), на которой разграничены поля кристаллизации льда, двенадцативодного хлорида магния, хлората натрия и в качестве новой фазы хлорида натрия. Анализ диаграммы растворимости этой системы показывает, что с повышением температуры и концентрации исходных компонентов наблюдается расширение поля кристаллизации хлорида натрия, то есть с повышением температуры конверсия хлоридов кальция и магния с хлоратом натрия в водной среде протекает более полно. Это обуславливает возможность получения раствора хлоратов кальция, магния и выделения хлорида натрия при 90-100°C.

Основываясь на результаты исследований растворимости вышеуказанных систем изучен процесс конверсии продуктов солянокислотного разложения доломита, т.е. хлоридов кальция и магния в хлораты кальция и магния в зависимости от температуры и продолжительности процесса. Конверсию проводили при температурах 50, 75, 90°C и продолжительности 30, 60, 90 и 120 минут. Процесс конверсии продуктов разложения доломита с хлоратом натрия проводился с выпаркой или без выпарки растворов. Результаты исследований процесса конверсии без выпарки растворов

показали, что максимальная степень конверсии при 90°C в течение 120 минут составляет для доломита «Шорсу» – 58,93%, а для доломита «Пачкамар» – 57,44%. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса практически не приводит к повышению степени конверсии (табл. 5).

Таблица 5

Степень конверсии хлоридов кальция и магния в хлораты в зависимости от температуры и продолжительности процесса без выпарки растворов

Температура, °С	Время, τ, мин.	Содержание Σ хлоратов кальция и магния в жидкой фазе, %	Степень конверсии С _к , %	Энергия активации, (E _a · 10 ³) кДЖ/моль)	lg(C ₀ - C _τ) (среднее)	
Для конверсии хлоридов кальция и магния, полученных из доломита «Шорсу»						
50	60	7,20	18,67	22,503	1,474	
	90	10,91	28,31			
	120	12,38	32,12			
75	60	11,66	30,26		22,503	1,407
	90	15,84	41,11			
	120	17,58	45,62			
90	60	16,23	42,11		22,503	1,317
	90	21,46	55,68			
	120	22,71	58,93			
Для конверсии хлоридов кальция и магния, полученных из доломита «Пачкамар»						
50	60	7,01	18,20	22,338	1,478	
	90	10,63	27,59			
	120	12,07	31,31			
75	60	11,37	29,50		22,338	1,412
	90	15,44	40,07			
	120	17,14	44,47			
90	60	15,82	41,05		22,338	1,327
	90	20,92	54,27			
	120	22,14	57,44			

С целью повышения степени конверсии хлоридов кальция и магния данный процесс изучили с выпаркой раствора. При проведении конверсии с выпаркой, значительно ускоряется интенсивность процесса, о чем свидетельствуют данные приведенные в табл. 6. Так, при температуре 50°C через 60, 90 и 120 минут степень конверсии хлоридов кальция и магния с выпаркой по сравнению с конверсией без выпарки увеличивается в 1,30; 1,24 и 1,18 раз. С увеличением температуры ускоряется процесс конверсии. При температуре 90°C в течение 120 минут достигается максимальная степень конверсии – 79,27%.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны константы скорости и порядок реакции конверсии, кажущаяся энергия активации, температурный коэффициент скорости конверсии. Установлено, что процесс конверсии хлоридов кальция и магния с хлоратом натрия в водной среде при проведении без выпарки и с выпаркой растворов удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Таблица 6

Степень конверсии хлоридов кальция и магния в хлораты в зависимости от температуры и продолжительности процесса с выпаркой растворов

Температура, °С	Время, τ, мин.	Содержание Σ хлоратов кальция и магния в жидкой фазе, %	Степень конверсии С _к , %	Энергия активации, (E _a ·10 ³) кДЖ/моль)	lg(C ₀ - C _t) (среднее)
Для конверсии хлоридов кальция и магния, полученных из доломита «Шорсу»					
50	60	12,90	24,31	29,325	1,582
	90	18,64	35,13		
	120	20,17	38,02		
75	60	24,32	45,83		1,411
	90	31,98	60,27		
	120	35,18	66,31		
90	60	31,88	60,08		1,254
	90	40,03	75,45		
	120	42,06	79,27		
Для конверсии хлоридов кальция и магния, полученных из доломита «Пачкамар»					
50	60	12,58	23,70	29,392	1,586
	90	18,17	34,24		
	120	19,66	37,06		
75	60	23,70	44,67		1,424
	90	31,17	58,75		
	120	34,29	64,63		
90	60	31,07	58,56		1,267
	90	39,59	74,62		
	120	41,62	78,44		

Согласно полученным данным, эмпирическое уравнение Аррениуса для изученного процесса конверсии без выпарки раствора принимает вид:

$$\lg K = -3,372988681 - 1174,774084 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{и} \quad K = 0,423654 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{5375,766208}{T}\right) \quad (1),$$

а для конверсии с выпаркой раствора:

$$\lg K = -1,752790061 - 1530,933618 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{и} \quad K = 17,668917 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{7005,552236}{T}\right) \quad (2).$$

На основе уравнений (1) и (2) рассчитаны константы скорости конверсии для различных температур и температурный коэффициент скорости конверсии табл. 7. Согласно полученным данным температурный коэффициент скорости реакции конверсии при повышении температуры на 10°С в интервале 50-90°С повышается для случая с выпаркой – в 1,2-1,6 раз.

Таким образом, из данных следует, что для получения хлоратов кальция и магния оптимальным является проведение конверсии при мольном соотношении хлоридов кальция и магния и хлората натрия 1:2 в течение 120 минут при температуре 90°С с выпаркой раствора.

Таблица 7

Константа скорости и температурный коэффициент скорости конверсии хлоридов кальция и магния, полученных из доломитов «Шорсу» и «Пачкамар» с хлоратом натрия при различных температурах с выпаркой растворов

Температура, °С	Константа скорости конверсии, $K \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	Температурный коэффициент скорости конверсии, (γ)
«Шорсу»		
50	0,443	-
60	0,699	1,579
70	0,956	1,367
80	1,213	1,269
90	1,469	1,212
«Пачкамар»		
50	0,430	-
60	0,679	1,578
70	0,927	1,365
80	1,176	1,269
90	1,425	1,211

Изучен процесс фильтрации растворов и пульп, образующихся в процессе получения хлорат кальций-магниевый дефолианта. Результаты опытов представлены в табл. 8. Установлено, что производительность фильтрации обеих пульп мало отличается друг от друга. Скорость фильтрации по твердой и жидкой фазам зависит от толщины твердого остатка. Чем меньше толщина остатка, тем выше скорость фильтрации суспензий.

Таблица 8

Фильтруемость пульпы с осадками хлорида и хлората натрия

Температура, °С	Количество пульпы, г	Давление (ΔP), $\text{н/м}^2 \cdot 10^{-3}$	Время (τ), сек.	Толщина твердого остатка ($\rho_{\text{ос}}$), мм	Фильтруемость (Φ), $\text{м}^4/\text{н} \cdot \text{ч}$	Скорость фильтрации, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	
						по твердой фазе	по фильтрату
Пульпа с осадками хлорида натрия							
90	150	0,147	10	4,4	153,20	0,7075	1,3643
	200	0,147	14	6,0	196,93	0,6737	1,1517
	300	0,147	18	7,5	243,21	0,6551	1,1197
Пульпа с осадками хлората натрия							
20	150	0,147	11	4,6	130,19	0,6751	1,2403
	200	0,147	16	6,4	158,57	0,6189	1,0036
	300	0,147	21	8,2	187,82	0,5894	1,0002

Из этого следует, что фильтрацию пульпы с осадками хлорида и хлората натрия необходимо проводить с регулированием толщины слоя твердого остатка за счет изменения скорости вращения вакуум фильтра. Выяснена целесообразность фильтрации пульпы с осадками хлорида натрия при 90°С, охлаждения полученного маточного раствора до 20°С и выделения из него избытка хлората натрия, возвращаемого в первоначальный цикл конверсии.

На основе результатов вышеизложенных исследований предложена принципиальная технологическая схема получения хлорат кальций-магниевый дефолианта (рис. 7). Технологическая схема состоит из следующих основных стадий:

загрузка хлората натрия в бак для получения 60% -ного раствора;

загрузка в реактор-испаритель-кристаллизатор (РИК) 60% -ного хлората натрия и 35-37% -ного раствора хлоридов кальция и магния, проведение конверсии с выпаркой;

фильтрация пульпы и отделение кристаллического хлорида натрия; охлаждение маточного раствора, фильтрация пульпы и отделение избыточного кристаллического хлората натрия;

затаривание готового продукта – хлорат кальций-магниевый дефолианта.

Предложенная технология получения хлорат кальций-магниевый дефолианта апробирована на укрупненной лабораторной установке лаборатории дефолиантов ИОНХ АН РУз и на опытно-промышленной установке АО «Ферганаазот». Найдены основные технологические параметры получения нового дефолианта и наработаны опытно-промышленные партии продукта в количестве 1100 кг.

Полученный дефолиант «ФанДеф» имеет состав, %: 37,0÷41,0 $\Sigma\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$; 1,5 NaCl; 6,0÷8,0 $\Sigma(\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2)$, его плотность 1,49 г/см³; pH 4,0÷4,5 и температура кристаллизации 12,0÷12,5°C.

На основе продукта солянокислотного разложения доломита и хлората натрия рассчитан материальный баланс производства одной тонны хлорат кальций-магниевый дефолианта. Произведен ориентировочный экономический расчет эффективности организации производства хлорат кальций-магниевый дефолианта. Себестоимость 1 тонны жидкого хлорат магниевый дефолианта, производимого на АО «Ферганаазот» на основе хлората натрия и импортного бишофита, по сырью составляет 2408,88 тыс. сум. А при организации производства предлагаемого дефолианта на основе местного сырья себестоимость 1 тонны нового дефолианта по сырью составит 1376,28 тыс. сум, что на 1032,6 тыс. сум дешевле. Производительность действующего цеха жидкого ХМД - 11800 т/год. При этом используется бишофит в количестве 8850 тонн на сумму 4779 тыс. долларов США или 13381,2 млн. сум. А при организации производства предлагаемого дефолианта мощностью 11800 т/год используются доломит в количестве 4012 тонн на сумму 120,36 млн. сум и соляная кислота в количестве 8614 тонн на сумму 6003,5 млн. сум. При этом общие затраты по основному сырью составляют 6123,86 млн. сум. Таким образом, организация производства хлорат кальций-магниевый дефолианта на основе местного сырья позволит сэкономить только по сырью 7257,33 млн. сум, т.е. около 54%. Преимуществом хлорат кальций-магниевый дефолианта является также то, что он содержит 37,0-41,0% действующего вещества, т.е. более концентрированный, чем жидкий ХМД, содержащий 35,0-36,0% действующего вещества.

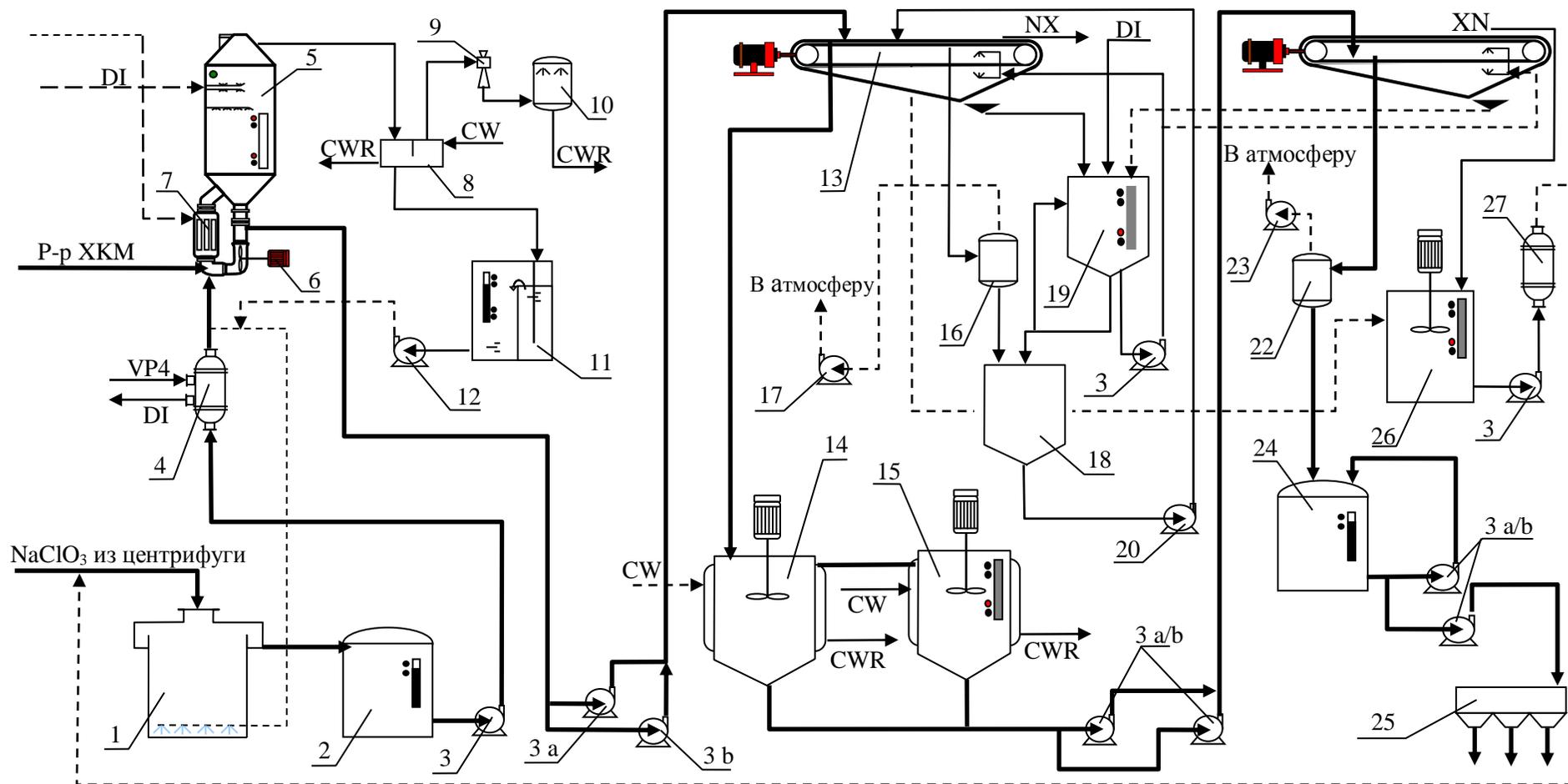


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения хлорат кальций-магниевого дефолианта

1 - бак для растворения хлората натрия; 2 - буферный бак; 3 а/б - центробежные насосы; 4; 7; 27 - теплообменники; 5 - реактор-испаритель-кристаллизатор (РИК); 6 - циркуляционный насос; 8 - конденсатор; 9 - эжектор; 10 - конденсатор смешения; 11 - бак для конденсата; 12 - вакуумный насос; 13; 21 - вакуумные ленточные фильтры; 14; 15 - реакторы; 16; 22 - сепараторы; 17; 23 - вентиляторы; 18; 19; 24; 26 - сборники; 25 -затаривающая установка; VP4 - насыщенный пар; CD4 - конденсат; DI - дистиллированная вода; CW - обратная вода; XKM - раствор хлоридов кальция и магния; NX - NaCl на электролиз; XN - NaClO₃.

В пятой главе диссертации **«Агрохимическая эффективность, эколого-токсикологическая характеристика предложенного дефолианта»** приведены результатов эксперимента по физико-химическим, эколого-токсикологическим свойствам, агрохимической эффективности, устойчивости хлоратного иона, плотности, вязкости и среды (рН) рабочих растворов дефолианта «ФанДеф».

Агрохимические испытания на дефолирующую активность дефолианта «ФанДеф» были проведены в 2011-2015 годах на полях фермерских хозяйств Ташкентской, Андижанской, Ферганской областей, а также научно-опытных станциях НИИССАВХ Андижанской, Ферганской и Сурхандарьинской областей в мелкоделяночных и производственных условиях на средневолокнистых сортах хлопчатника «Андижан-36», «Андижан-35», «Наманган-77», «С-6524», «Наврўз», «УзПИТИ-2010». Многолетние испытания дефолирующей активности хлорат кальций-магниевый дефолианта «ФанДеф» на различных сортах хлопчатника и различных почвенно-климатических условиях показали высокую эффективность препарата. Установлено, что препарат «ФанДеф» при нормах расхода 6,0-7,0 л/га на хлопчатник действует «мягко» и вызывает 86-92% -ое опадение листьев, против 79-80% действия эталонного дефолианта. Наряду с этим, отмечено положительное влияние препарата «ФанДеф» на процесс усиления физиологических процессов, ускорения созревания коробочек и накопления урожая хлопка-сырца. За счет сохранения накопленного урожая урожайность хлопчатника была в среднем выше на 2,1 ц/га, по сравнению с контролем.

Если к примеру считать что годовой объем посевов хлопчатника в среднем охватывает 1000 га, то для его обработки необходимо 9000 кг ж.ХМД на сумму 21679,92 млн. сум или 9000 кг ФанДеф на сумму 12386,57 млн. сум. То есть стоимость обработки посевов хлопчатника препаратом «ФанДеф» по сравнению с жидким хлорат магниевым дефолиантом дешевле на 9293,355 млн. сум (в 4,0 раз, 75%).

Одним из важнейших требований, предъявляемых к дефолиантам, является их безопасность по отношению к людям, теплокровным животным и окружающей среде. Токсикологические исследования хлорат кальций-магниевый дефолианта, проведенные совместно с сотрудниками лаборатории Научно-исследовательского института санитарии, гигиены и профзаболеваний Министерства Здравоохранения Республики Узбекистан, показали, что дефолиант «ФанДеф» относится к IV классу опасности малотоксичных препаратов. Разработаны «Методические рекомендации по охране окружающей среды и здоровья населения при применении в сельском хозяйстве дефолианта ФанДеф». Дефолиант «ФанДеф» прошёл всесторонние агрохимические испытания и Госхимкомиссией Республики Узбекистан рекомендован к широкому применению в сельском хозяйстве в качестве дефолианта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведённых исследований по докторской диссертации на тему “Разработка технологии получения хлорат кальций-магниевого дефолианта на основе местного сырья” представлены следующие выводы:

1. Обоснована актуальность и необходимость проведения дефолиации хлопчатника с целью успешной и качественной уборки урожая в доморозный период, а также для раннего проведения осенне-зимних мероприятий. Показано соответствие научной и практической значимости проведённых исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии республики.

Изучены химический состав, физико-химические и физико-механические характеристики доломитов месторождений «Шорсу» и «Пачкамар». Образцы имеют следующий химический состав: $\text{CaO} = 30\text{-}31,5\%$ и $\text{MgO} = 19,2\text{-}19,4\%$, $\text{CO}_2 = 45,0\text{-}45,5\%$, окислов металлов $1,42\%$ и окиси кремния $2,87\%$.

2. Проведены исследования, направленные на изучение пенообразования при взаимодействии доломита месторождений «Шорсу» и «Пачкамар» с соляной кислотой в зависимости от концентрации кислоты, температуры, продолжительности процесса и скорости оборотов мешалки. Установлено, что с повышением концентрации кислоты увеличивается вязкость раствора это в свою очередь способствует увеличению кратности и устойчивости пены. Повышение температуры приводит к интенсивному пенообразованию, но уменьшение вязкости растворов снижает стабильность пены. Высокие обороты мешалки приводят к меньшей продолжительности «жизни» пены, а также к уменьшению пены за счет ее разрушения. На основании проведенных исследований и установленных зависимостей предложено проводить процесс разложения доломита соляной кислотой в две стадии (на первую стадию подается 35-40% -ая норма кислоты от общего количества, на вторую стадию подается оставшаяся 60-65% -ая норма кислоты). При этом пенообразование будет значительно уменьшено.

3. Исследовано солянокислотное разложение доломита в зависимости от концентрации кислоты, температуры и времени взаимодействия с последующим отделением нерастворимого остатка путем фильтрации, отстаивания и центрифугирования. Установлены основные кинетические параметры процесса разложения и выведены уравнения зависимости константы скорости разложения и её логарифма от температуры. Определены оптимальные параметры процесса разложения: концентрация $\text{HCl} = 31,0\%$, время взаимодействия 30-35 минут, температура процесса $30\text{-}40^\circ\text{C}$ и для непрерывного разделения нерастворимых остатков солянокислотной пульпы применение аппаратов центробежного типа.

Предложена принципиальная блок схема получения раствора хлоридов кальция и магния путем солянокислотного разложения доломита. Рассчитан материальный баланс получения одной тонны раствора хлоридов кальция и магния. Себестоимость 1 тонны раствора хлоридов кальция и магния по

сырью составляет 625284 сум, а себестоимость 1 тонны импортного бишофита, завозимого из-за рубежа – 1512000 сум. Предлагаемый в качестве сырья, раствор хлоридов кальция и магния по сравнению с бишофитом дешевле в 2,4 раза.

4. Изучены физико-химические диаграммы растворимости водных систем: $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$; $[56,06\%CaCl_2+40,77\%MgCl_2+3,17\%NaCl]-NaClO_3-H_2O$, обосновывающих процесс получения хлорат кальций-магниевый дефолианта на основе продуктов солянокислотного разложения доломита и хлората натрия, в широком температурном и концентрационном диапазоне. В тройной системе, состоящей из хлоридов кальция и магния установлено образование двойной соли $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$. В сложной системе с участием хлоридов кальция, магния и хлората натрия установлено образование новой малорастворимой твердой фазы хлорида натрия, что свидетельствует о протекании обменной реакции между хлоратом натрия и хлоридами кальция и магния с образованием растворов хлоратов кальция и магния. С повышением температуры конверсия хлоридов кальция и магния с хлоратом натрия в водной среде протекает полнее.

5. Проведены исследования процесса конверсии хлоридов кальция и магния в соответствующие хлораты для месторождений «Шорсу» и «Пачкамар» в зависимости от температуры и продолжительности процесса. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации, константы скорости и температурный коэффициент скорости конверсии. Установлено, что процесс конверсии следует проводить с выпаркой растворов при температуре $90^\circ C$ и продолжительности процесса 120 минут.

6. На основе проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема получения нового хлорат кальций-магниевый дефолианта, рассчитан материальный баланс производства нового дефолианта. Годовая производительность действующего цеха жидкого ХМД - 11800 т. При этом используют в качестве сырья импортный бишофит в количестве 8850 тонн на сумму 4779 тыс. долларов США или 13381,2 млн. сум. При организации производства дефолианта на основе местного сырья, используют доломит в количестве 4012 тонн на сумму 120,36 млн. сум и соляную кислоту в количестве 8614 тонн на сумму 6003,5 млн. сум. При этом общие затраты по основному сырью составляют 6123,86 млн. сум. Таким образом, при организации производства нового хлорат кальций-магниевый дефолианта на основе местного сырья экономия только по сырью составит 7257,33 млн. сум. Производство препарата «ФанДеф» апробировано на промышленной установке и получена опытно-промышленная партия дефолианта в количестве 1100 кг.

7. Многолетними агрохимическими испытаниями предложенного хлорат кальций-магниевый дефолианта на различных средневолокнистых сортах хлопчатника в различных почвенно-климатических условиях показана высокая дефолирующая активность и «мягкость» действия его на растения по сравнению с жидким хлорат магниевым дефолиантом. Согласно результатов испытаний препарат «ФанДеф» способствовал увеличению

урожайности хлопчатника в среднем на 2,1 ц/га. Если считать что годовой объем посевов хлопчатника в среднем охватывает 1000 га, то для его обработки необходимо 9000 кг ж. ХМД на сумму 21679,92 млн. сум или 9000 кг ФанДеф на 12386,565 млн. сум. То есть стоимость обработки посевов хлопчатника препаратом «ФанДеф» по сравнению с жидким хлорат магниевым дефолиантом дешевле на 9293,355 млн. сум.

8. Проведенными исследованиями Научно-исследовательским институтом санитарии, гигиены и профзаболеваний Министерства здравоохранения Республики Узбекистан по изучению токсикологических характеристик хлорат кальций-магниевый дефолианта установлено, что по параметрам острой токсичности препарат относится к IV классу опасности. Институтом разработаны «Методические рекомендации по охране окружающей среды и здоровья населения при применении в сельском хозяйстве дефолианта ФанДеф». Препарат «ФанДеф» прошел всесторонние Госхимиспытания Госхимкомкомиссией Республики Узбекистан и рекомендован к применению в сельском хозяйстве в качестве дефолианта хлопчатника.

**RESEARCH COUNCIL FOR AWARDING THE DEGREE OF DOCTOR
OF SCIENCE 16.07.2013.K/T.14.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND
INORGANIC CHEMISTRY, SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL
CENTER OF CHEMISTRY AND PHYSICS OF POLYMERS, TASHKENT
CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE AND THE TASHKENT
STATE TECHNICAL UNIVERSITY**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

ZOKHIDBEK KHAMRAKULOV

**DEVELOPING THE TECHNOLOGY FOR OBTAINING CHLORATE OF
CALCIUM AND MAGNESIUM DEFOLIANT ON THE BASIS OF THE
LOCAL RAW MATERIALS**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis
(technical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

TASHKENT – 2016

The subject of doctoral dissertation is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 18.11.2015/B2015.3-4.T562

Doctor dissertation was carried out in laboratory of phosphorus fertilizers of Institute of general and inorganic chemistry.

Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English) is placed on the web page to address ionxanruz@mail.ru and Information-educational portal of «Ziyonet» to address www.ziyonet.uz.

Scientific consultant:

Tukhtaev Saydiakhral

doctor of chemistry sciences, professor, academician of Academy of Sciences of Uzbekistan

Official opponents:

Namazov Shafolat Sattarovich

doctor of technical sciences, professor

Usmanov Sulton Usmanovich

doctor of technical sciences, professor

Jumaniyazov Makhsud Jabbiyevich

doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

Fergana Polytechnic Institute

Defense will take place on «28» 06 2016 at 14⁰⁰ at the meeting of scientific council number 16.07.2013.K/T.14.01 at the Institute of general and inorganic chemistry, Research center of chemistry and physics of polymers, Tashkent chemico-technological institute and Tashkent State technical university. Address: 100170, Tashkent, street Mirzo Ulugbek, 77a. Phone: (99871) 262-56-60, fax: (99871) 262-79-90, E-mail: ionxanruz@mail.ru

Doctoral dissertation is registered in Information-resource centre at the Institute of general and inorganic chemistry of AS RUz №3 it is possible to review it in IRC (100170, Tashkent, street Mirzo Ulugbek, 77a. Phone: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation sent out on «28» 05 _____ 2016 year
(Mailing report № 3 on 28.05.2016 year).

B.S. Zakirov

Chairman of scientific council on awarding of scientific degree of doctor of sciences, d.ch.s.

A.M. Reymov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of science, d.t.s

S.S. Khamraev

Chairman of scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree of doctor of sciences, d.ch.s., professor

INTRODUCTION (the abstract of the doctoral dissertation)

The urgency and relevance of the topic of the dissertation. Currently, out of 13.5 billion hectares of land of the world, 1.4 billion hectares are intended for the cultivation of the agricultural products. High population growth and their demands require more efficient use of land.

In the agriculture of Uzbekistan, special attention is focused on the widespread introduction of modern agricultural technologies and improving the ameliorative conditions of irrigated lands. The chemicals - fertilizers, growth stimulants, pesticides, including defoliant and desiccants – are important in the constant improvement of productivity and the improvement of soil fertility.

One of the conditions for successful and high-quality cleaning of cotton - raw during the pre-freezing period is the defoliation of cotton. Conducting quality defoliation makes it possible to carry out a complete cleaning of cotton in a short time. This creates conditions for the early sowing of grain, carrying out the autumn and winter activities and receiving an abundant harvest the following year.

Localization of the raw material bases of the production companies and the creation of the import-substituting products on their basis, the saturation of the domestic market needs with the consumer goods, as well as increasing the export potential are some of the most important reforms carried out in the Republic. In addressing this task, one of the most actual problems is the use of the products of hydrochloric acid digestion of the local dolomite, as raw material instead of imported «bischofite», by producing a solution of calcium chloride, magnesium and processing them with sodium chlorate in conversion method in a low-toxicity, high-performance new defoliant, accelerating the maturation and disclosure of cotton bolls, thus reducing the production costs of companies and thereby reduce the cost of the finished product.

This dissertation research to a certain extent serves to solve the tasks stipulated in the decree of the President of the Republic of Uzbekistan № 4707 on March 4, 2015 «About the measures for structural reforms, modernization and diversification of production in 2015-2019» and the regulations of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan № 3 of March 4, 2015 «On additional measures of reducing the production expenditures and decreasing the production costs in the industry», as well as in other legal documents adopted in this area.

Compliance of the research with the priority areas of science and technology development of the Republic of Uzbekistan. This study was conducted in accordance with the priority areas of science and technology of the Republic «Chemical technologies and Nanotechnologies».

The review of international research studies on the topic of the thesis. Research studies aimed at improving the biological, physiological and ecological-toxicological properties of organic and inorganic defoliant, as well as to develop technologies for their production, are held at leading research centers and higher educational institutions of the world, including, Florida Industrial and Phosphate research Institute (USA), Indian Council of Agricultural Research (India), Cotton in Central China and Virulence on Selected Cotton cultivars (China), University of

Tennessee Institute of Agriculture (USA), Cotton Research Institute in Multan and Islamabad (Pakistan), University of Cordoba (Spain), Chinese Academy of Agricultural Sciences (China), and the Research Institute of fertilization and Pest Control (NIUIF, Russia), General and Inorganic Chemistry (Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan, Uzbekistan).

As a result of the studies conducted on the production of defoliant on the basis of organic substances and on their improvement, a number of research results were obtained, including: to improve the physiological properties of the drug, an organic ethrel, activated by the substances, which is a 2-chloroethylphosphonic - $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2\text{O}$ was developed (Research center «Amhem», USA); thidiazuron active substance of defoliant dropp, accelerating the maturation of cotton bolls and disclosure was synthesized (Research Center «Shering», Germany); defoliant called dropp-ultra, simultaneously serving defoliation and removal of weeds, was developed (scientific centers of joint ventures of German firms «Hehst» and «Shering»); defolinats harveyd, Reglon and Gramoxone were created on the basis of demetipin (Research Center «Uniroyal Chemical», United States); pix (mepiquat chloride) - chloride, 1,1-dimethyl-piperidine was obtained (Research Center «BASF», Germany).

In the sphere of the synthesis and improvement of production technology of organic and inorganic defoliant, the research studies are conducted on a number of priority areas, including for obtaining complex operating low-toxic inorganic preparations on the basis of cyanamides, chlorate, chromate, dichromate, and iodides; organic products with predetermined properties based on thioether, polysulfide, sulfoxides, hydrazine derivatives, aldehydes and derivatives, halocarboxylic acids, derivatives of carboxylic and thiocarboxylic acids, heterocyclic and organophosphorus compounds.

The degree of the study of the problem. Cotton defoliant and their biological, physiological and agronomic and technological aspects were periodically studied by M.N. Nabiev, A.I. Imamaliev, T.S. Zakirov, N.N. Melnikov, A.M. Prugalov, S.S. Rashidova, X. Kuchkarov, A.A. Umarov, S.J. Teshayev, R.S. Nazarov, F.H. Khoshimov, F.J. Teshayev and their studies now serve as the basis for the development of this area.

In the world, such scholars as J.C. Suttle, F.R.H. Katterman, W.C. Hall, L.C. Brown, C.L. Rhyne conducted research on the production and development of defoliant production technologies on the basis of organic substances.

To date, in the country, different production technologies of cotton defoliant have been developed and introduced into production. However, the raw materials for these defoliant were brought from abroad. The literature contains information on the decomposition of dolomite minerals with nitrogen (M.L. Chepelevetsky), phosphorus (A.P. Bozadzhiev, K. Uzunov, B. Mikhailov) and sulfuric acids (I.K. Irgashev). In Nigeria, the decomposition of dolomite mineral with hydrochloric acid was studied A.A. Baba, A.O. Omipidan, F.A. Adekola). These studies were aimed at obtaining of fertilizers and other products from inorganic compounds. A method for producing crystals of gypsum (calcium sulphate) and bishofit (magnesium chloride), comprising processing a semi-calcined dolomite

with hydrochloric acid followed by the process with sulfuric acid (A.T. Dadakhodjaev). The ultimate goal of these studies was to obtain calcium-magnesium chlorate defoliant.

No information is available on the scientific basis of the process and technology of production of calcium-magnesium chlorate defoliant by the decomposition of dolomite mineral with hydrochloric acid by producing calcium chloride, magnesium, and its subsequent conversion to sodium chlorate.

The solution of these issues enables the creation of highly efficient low-emission new defoliants, which accelerate the maturation and disclosure of the cotton bolls, using local dolomite mineral, as raw material instead of imported «bischofite», by decomposing it with the hydrochloric acid to produce calcium chloride, magnesium, followed by its conversion of sodium chlorate.

The association of the dissertation study with the thematic plan of scientific research activities. The dissertation work was conducted in accordance with the thematic plan of scientific research activities of the Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan on the topic of: FA-A12-T154 «Obtaining and using low-toxic calcium-magnesium chlorate defoliant produced on the basis of local raw materials and new, more effective drugs on its base in agriculture» (2012-2014) and FA-A12-141 «The development of a technology for production of new effective chlorate-containing defoliants of complex action on the basis of the mineral resources of the republic» (2015-2017).

The aim of the research is the development of technology for obtaining low-toxic and highly effective defoliant by the decomposition of dolomite mineral with hydrochloric acid, followed by conversion of the resulting product with sodium chlorate.

The objectives of the research:

to study the chemical composition, physical and chemical properties, as well as determining the composition of dolomite deposits of «Shorsu» Fergana and «Pachkamar» Kashkadarya regions;

to study the foaming process by decomposition of dolomite with hydrochloric acid, and finding the ways to reduce foam;

to study of the kinetics of decomposition of dolomite with hydrochloric acid, depending on acid concentration, temperature and duration of the process, the study of the filtration process of the products of acid decomposition of dolomite;

developing the optimal technological regime flow sheet and material balance of the production of calcium and magnesium chlorides;

to study of the mutual influence of the components in the systems: $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $[\text{56,06\%CaCl}_2\text{+40,77\%MgCl}_2\text{+3,17\%NaCl}]\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ in polytermic conditions;

to study of the kinetics of conversion of chlorides of calcium and magnesium with sodium chlorate, depending on the duration and temperature, finding the optimum process parameters, the study of the filtering process for removal of chloride and sodium chlorate conversion after conversion;

the development of technological schemes and compilation of the material balance of the process of obtaining calcium-magnesium chlorate defoliant,

development of the pilot batches of new defoliant, and conducting a range of agrochemical and eco-toxicological tests, preparation of specifications and technical documentation of the production process.

The objects of research are the dolomite deposits of «Shorsu» and «Pachkamar, hydrochloric acid, calcium and magnesium chloride, sodium chlorate, calcium and magnesium.

The subject of research is the decomposition processes of the dolomite mineral with the hydrochloric acid, producing magnesium-calcium chlorate defoliant by conversion of formed calcium chloride solution with a sodium magnesium chlorate, solubility and interference of the components in complex systems, apart from the study of chemical and physical-chemical properties of raw materials and the finished products.

Research methods. In the dissertation, chemical and physical-chemical, including X-ray, and thermal gravimetric visual-polythermal methods of analysis were applied.

Scientific novelty of research is as follows:

for the first time, the possibility of obtaining a new calcium-magnesium chlorate defoliant using raw materials obtained on the basis of hydrochloric acid decomposition of the local dolomite instead of imported bishofit was determined;

the optimal technological parameters of the process of decomposition of dolomite with hydrochloric acid: concentration HCl – 31,0%, the reaction time of 30-35 minutes, the temperature of the process 30-40°C were set and the total extraction of CaO and MgO is 99,42-99,60% were proven;

new data were first obtained on the interaction of components in complex water systems consisting of chloride and calcium chlorate, magnesium and sodium, as a result of which the solubility diagrams are constructed polythermal and the possibility of obtaining a new calcium-magnesium chlorate defoliant was scientifically proven;

the optimum parameters of the conversion process of the solution of calcium and magnesium chloride with sodium chlorate, were determined;

the activation energy, order and the constant speed of the conversion process were determined, their temperature dependence was set, as a result of which the technology for production of a new type of calcium-magnesium chlorate defoliant was developed.

The practical results of the research are as follows:

the development of the production technology of calcium and magnesium chloride by hydrochloric acid decomposition of the local dolomite minerals, which completely replaces the imported raw materials - bischofite;

the technological scheme and the material balance of the production of new calcium and magnesium chlorate defoliant was produced and optimal technological parameters of the process were proposed;

in the experimental plant of JSC «Ferghanaazot», 1100 kg of an experimental batch of new defoliant was produced; agrochemical testing was conducted, and it was recommended for use in agriculture as a defoliant.

The reliability of the results of the research. The results, used by the

chemical (analytical chemistry) and physicochemical (X-ray diffraction, thermogravimetric, visual-polythermal) methods were confirmed by aggregated and pilot tests, as well as recommendations for use of the proposed drug in agriculture as a defoliant of cotton.

Scientific and practical significance of the research results. The scientific significance of the research is to identify the basic laws in the process of manufacture of calcium and magnesium chloride by hydrochloric acid decomposition of dolomite and conversion of the sodium chlorate decomposition products; in obtaining new data on the mutual solubility of the components in complex water systems consisting of chloride and calcium chlorate, magnesium and sodium, which serve as the scientific basis for the technology of the new calcium-magnesium chlorate defoliant.

The practical significance lies in the fact that the technology for the solution of calcium chloride and magnesium by hydrochloric acid digestion of dolomite was developed and, calcium and magnesium chlorate defoliant on its basis. The results of agrochemical tests have shown high efficiency of the obtained defoliant and it is recommended for use in agriculture. After the organization of production of the defoliant the need for purchases of magnesium raw materials – bischofite for currency is eliminated and the republic will be provided with a new effective defoliant.

The implementation of research results. The defoliant «FanDef» is included in the list of drugs approved for use in agriculture by State Chemical Commission of the Republic of Uzbekistan (reference on April 13, 2016 №2-5-60); the methodological guidelines for the environmental and human health protection were developed for using the defoliant FanDef in agriculture and were approved by the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan (18 November 2015);

the practical implementation of the technology of obtaining calcium and magnesium chlorate defoliant carried out in joint-stock company «Ferghanaazot» and 1100 kg of pilot batch was produced (reference JSC «Ferghanaazot» on January 8, 2016 №37/97); According to the proposed technology by using local raw materials instead of imported bishofit, another new effective calcium and magnesium chlorate defoliant is produced.

Approbation of the results of the research. Key provisions of the dissertation were reported and discussed at the International scientific-practical conferences: «Development of effective technology of mineral fertilizers and agrochemicals of new generation and their application in practice» (Tashkent, 2010); «The urgent problems of chemistry and chemical technologies» (Khorezm, 2011); «The actual problems of the development of chemical science, technology and education in the Republic of Karakalpakstan» (Nukus, 2011); «The introduction of new, efficient agro-technologies in agriculture» (Tashkent, 2011); «Green Chemistry for Sustainable Development» (Samarkand, 2012); «Modern technologies and innovations of the mining industry» (Navoi, 2012); «The protection of the environment and using the natural resources reasonably» (Fergana, 2012); «The new composite materials on the basis of organic and

inorganic ingredients « (Tashkent, 2012); «Materials of the regional Central - Asian International Conference on Chemical Engineering» (Moscow, 2012); «The significance of increasing the productivity of the soil, implementing resource saving agro-technologies in the growth of cotton and plants in the cotton category» (Tashkent, 2012); «Modern trends in technical sciences (II)» (Ufa, 2013); «Modern equipment and technologies of mining - metallurgical industry and their development» (Navoi, 2013); «The prospects of the development of cotton production of Uzbekistan» (Tashkent, 2014); «Modern urgent problems of the natural sciences» (Aktobe, Kazakhstan, 2014); «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education» (Boston, 2016r); at the scientific seminar of the Scientific Council on 16.07.2013.K/T.14.01 at the Institute of General and Inorganic Chemistry, the academy of Sciences of Uzbekistan, the Research Center of Polymer Chemistry and Physics, Tashkent Institute of Chemical Technology and Tashkent State Technical University on March 10, 2016.

Publication of the research results. On the topic of the dissertation, 31 scientific papers were published, including 12 national and 3 international journals, recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for the publication of basic scientific results of doctoral dissertations.

The structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of references, applications. The volume of the dissertation is 167 pages.

THE MAIN CONTENT OF THE DISSERTATION

In the introduction, the urgency and relevance, the purpose and objectives of the study are explained, the object and the subject are characterized, compliance with the priority areas of Science and Technology of the Republic are described, the scientific novelty and practical results of the study are outlined, the scientific and practical significance of the results, practical application of research results, information on published works and the dissertation structure are revealed.

In the first chapter «**The current state of the cotton defoliation**» is a literature review on the current state of the production and use of cotton defoliants, in particular the treatment of physiological processes in the defoliation of cotton, the characteristic of defoliants on the basis of organic and inorganic compounds is given. The comprehensive information on chemical and physical-chemical studies on the creation, development, obtaining chlorate containing defoliants were provided. The methods and technologies of producing chlorate containing defoliants were separately considered.

The analysis of the literature suggests the need to find local raw materials for the synthesis of high-performance and «soft» acting calcium-magnesium chlorate defoliant from local natural dolomite, by decomposing its hydrochloric acid and subsequent conversion of the decomposition of the products with sodium chlorate.

In the second chapter of the dissertation named «**The properties of raw materials and methodology of conducting experiments**», the characteristics of the objects of research, in particular dolomite deposits of «Shorsu» Ferghana region and «Pachkamar» Kashkadarya region, as well as hydrochloric acid, calcium chloride, magnesium and sodium chlorate were given. The methods of chemical and physical-chemical, physical and mechanical analysis, as well as the methodology of experimental research to develop effective chlorate-containing defoliants were provided.

The chemical composition of dolomite deposits «Shorsu» Ferghana region and «Pachkamar» Kashkadarya region were determined (Table. 1).

Table 1

The chemical composition of dolomite samples (mass %)

The name of the deposits of dolomite	Content in % on air dry matter												
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	FeO	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ.	CO ₂
«Shorsu»	31,48	19,17	0,32	0,29	0,25	2,87	0,01	0,02	0,05	0,15	0,03	0,3	45,0
«Pachkamar»	30,02	19,36	0,39	0,24	0,25	2,74	0,01	0,03	0,25	0,10	0,15	0,3	45,4

The data of the X-ray and thermal analysis of the samples of dolomites of «Shorsu» and «Pachkamar» confirm the results of the chemical analysis on the high content of carbonates of calcium and magnesium in natural dolomite.

The results of the study of physical and mechanical properties of dolomite are shown in Tables 2.

Table 2

Variability of the physical and mechanical properties of dolomites depending on humidity

Technological indicators	Humidity, %		
	1,0 – 1,5	2,0 – 2,2	2,4 – 2,5
«Shorsu»			
Density (on average), g/cm ³	2,74	2,80	2,83
The bulk weight, g/cm ³	1,23	1,26	1,31
The natural angle of repose, degree	39,6	41,1	42,2
Flowability, sec.	15,0	18,0	20,0
«Pachkamar»			
Density (on average), g/cm ³	2,74	2,82	2,85
The bulk weight, g/cm ³	1,23	1,26	1,31
The natural angle of repose, degree	38,7	40,2	41,4
Flowability, sec.	14,0	18,0	19,0

In the third chapter, «**The study of the process of producing calcium and magnesium chlorides by hydrochloric acid decomposition of dolomite**» the process of decomposition of dolomite «Shorsu» and «Pachkamar» with hydrochloric acid to produce calcium and magnesium chlorides was studied.

Acid processing of the highly carbonated dolomites is accompanied by foaming. As the parameters which characterize the foaming process, the multiplicity of the forming foams and the duration of its existence, the time of its «life» were taken. The study of the foaming capacity of the dolomite samples was carried out at 10-30°C by using hydrochloric acid of 25.0%, 31.0% and 35.0% of concentration and rate of the stirrer speed of 250-300 rev / min. the dependence of the foaming capacity of the dolomite «Shorsu» on the hydrochloric acid concentration and temperature of the process is shown below in Figure 1, and that of «Pachkamar» shown in Table 3.

Table 3

The dependence of the foaming capacity of dolomite on the concentration of hydrochloric acid and the process temperature

The name of the deposits of dolomite	Concentration HCl, %	Temperature, °C					
		10		20		30	
		H _f	τ, c	H _f	τ, c	H _f	τ, c
«Shorsu»	25,0	9,49	968	13,14	890	15,21	670
	31,0	13,11	1530	16,29	1300	18,05	1200
	35,0	18,81	2700	21,23	2200	23,03	1820

From the provided data it follows that with increasing acid concentration, the multiplicity of foam and the time of its «life» increase. With the increase of acid concentration from 25.0 to 35.0%, the multiplicity of the foam increased 2.0 times on average and the time of its «life» 2.8 times. The results of the research on the study of the effect of temperature on the process of foaming during hydrochloric acid processing of the dolomites show that with increasing temperature the multiplicity of foam increases and its stability decreases.

The disperse composition of dolomite also effects on the foaming. For example, at the decomposition of dolomite «Shorsu» with particle size of 0,1÷-0,9 mm, the foam multiplicity (H_f) is 2.7 times more than the decomposition of its particle of +5÷-7 mm. This phenomenon is primarily due to the fact that the simultaneous release of carbon dioxide by small fraction is much higher than by a large one. Thus, the decomposition of highly carbonate dolomite with hydrochloric acid copious foaming occurs, which depends on the multiplicity of acid concentration, temperature of the process and fineness dolomite.

There are various ways to suppress foam. Using mechanical action on the foam by changing the paddle speed can easily destroy its structure. For this purpose, the change of the multiplicity of foam during the decomposition of raw material by hydrochloric acid, depending on the acid concentration and the time of decomposition at 750 rpm stirrer speed and 1000 rev/min was studied. Thus, at the stirrer speed of 750 rev/min and the concentration of acid of 31.0% in 30 seconds period of time, the multiplicity of the foam reaches 12.1 cm, and at 1000 rev/min it was 6.7 cm, which is less than about 2 times. This shows that the more the speed of the stirrer, the less the stability and time of «life» of the foam. Based on these studies it was found out that the increase of the concentration of hydrochloric acid

increases the multiplicity of foam, which is associated with the increase of solution viscosity. Increasing the temperature of the process results in intensive foaming, but decreasing the solutions viscosity decreases the foam stability. High speed of the stirrer leads to shorter «life» of the foam, and also to the reduction of foaming due to its destruction. But in any case, the foam multiplicity exceeds the values of 9,3-10,2 (Fig. 1).

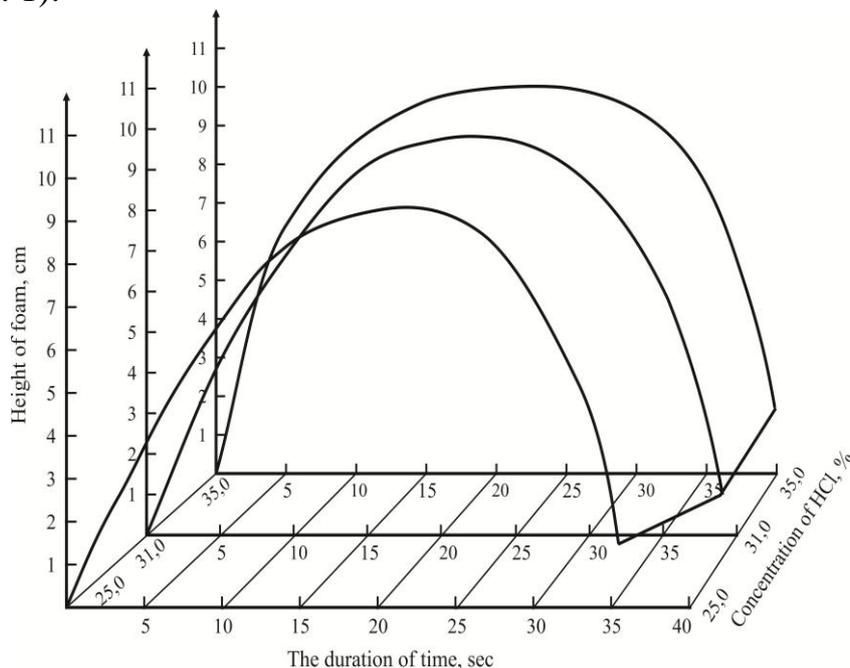


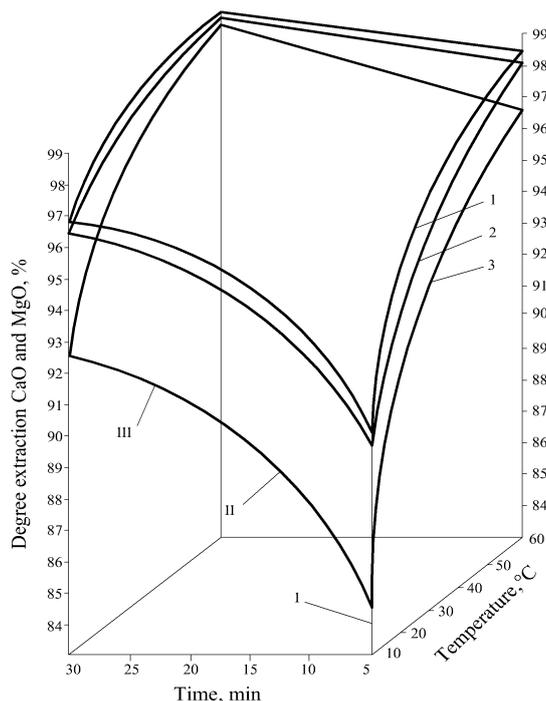
Fig. 1. The dependence of the foam multiplicity on hydrochloric acid concentration and the duration of decomposition of dolomite stirrer speed at 1000 rev/ min.

This rate is high and can lead to a decrease in the productivity of the equipment in which dolomite decomposition process is carried out. In the decomposition of dolomite «Pachkamar» a similar pattern is observed, indicating the proximity of its composition with dolomite «Shorsu». To eliminate the abundant foam it is appropriate to conduct the decomposition process of the raw material in two stages. In the first stage of the process it should be carried out in a screw mixer of 35-40% of the norm of hydrochloric acid of the stoichiometric amount. This means that in a screw mixer, 35-40% of CO₂ will be removed from the raw material. In the second stage of the process of decomposition rate of the resultant pulp remaining of the hydrochloric acid is 60-65%. Thus, foam will significantly be reduced.

For the physical-chemical grounding of the process of obtaining calcium and magnesium chlorides, the kinetics of the decomposition of these dolomite deposits was studied. The decomposition process is studied depending on the HCl concentration and temperature (Fig. 2). When decomposing the dolomite «Shorsu» with 25.0% hydrochloric acid for 5 minutes, the degree of decomposition (D_e) is 90.12%, in 30 minutes it is 96.74%, such as an increase in the degree of decomposition of dolomite by 6.62% is observed. Upon decomposition of dolomite with 31.0% of HCl for 5 minutes, the degree of decomposition (D_e) is 89.44%, in 30 minutes it is 96.12%, such as the degree of decomposition of dolomite

increased by 6.68%. Upon decomposition of dolomite with 35.0% of HCl for 2 minutes, degree of decomposition (D_e) is 78.20%. With increasing reaction time from 5 to 30 minutes, the recovery rate of CaO and MgO is increased 1.1 and 1.2 times, respectively.

An important factor, which determines the decomposition degree of dolomite, is temperature. Thus, at 20°C upon decomposition of dolomite of 35.0% of hydrochloric acid for 1 minute 77,90% CaO and MgO is extracted into the solution, at 40°C, the indicator increases by 4.02%, and at 60°C by 11,06%. The same pattern is observed upon the decomposition of dolomite of 31.0 and 25.0% of hydrochloric acid.



1 – 25,0%; 2 – 31,0%; 3 – 35,0%

Fig. 2. The extraction degree of CaO and MgO in the solution upon the decomposition of dolomite «Shorsu» depending on the time, temperature and concentration of hydrochloric acid

Fig. 2 shows that the kinetic curve of decomposition of dolomite is of a two-stage process. That is, at the beginning of the process the speed is determined by the rate of chemical reaction of the acid with dolomite (kinetic region ranging from 0 to 75.0% solution of the extraction Σ CaO and MgO), and then the speed of diffusion of acid to dolomite and reaction products in solution become the limiting factor.

The dependence of the $\lg K_{\text{decomp}}$ on time can be described in three areas: the kinetic - I, intermediate - II and diffusion - III. In the regions I and III, dependence of $\lg K$ on $1/T$ is close to a straight line, so the process is described by the kinetic equation of the first order.

According to experimental data reaction rate constant and the activation energy of the decomposition process for dolomite «Shorsu» were calculated (tab. 4).

Table 4

The dependency of the rate constant and the activation energy on the temperature

T, °C	1/T · 10 ³	25,0% HCl		31,0% HCl		35,0% HCl	
		K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , kcal/mole	K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , kcal/mole	K · 10 ⁻² , τ ⁻¹	E _a , kcal/mole
10	3,5	0,68121	2,21736	0,64712	2,53821	0,59731	3,0503
20	3,4	0,71098		0,68239		0,63676	
30	3,3	0,74229	2,06099	0,71942	2,19766	0,68067	2,40425
40	3,2	0,77864		0,74841		0,71468	
50	3,1	0,81772	1,60729	0,79503	1,70165	0,75740	2,10193
60	3,0	0,85569		0,83914		0,80564	

The constant of the speed of the decomposition reaction of dolomite “Shorsu” depending on the temperature obeys the Arrhenius equation and the empirically expressed by the following equations:

for 25,0% HCl $K = 31,05 \cdot e^{\frac{987,6}{T}}$; for 31,0% HCl $K = 33,82 \cdot e^{\frac{10798}{T}}$; for 35,0% HCl $K = 35,73 \cdot e^{\frac{12635}{T}}$.

The calculations according to the equations of the values of lgK for 30°C and 40°C, fit well on the graph (Fig. 3).

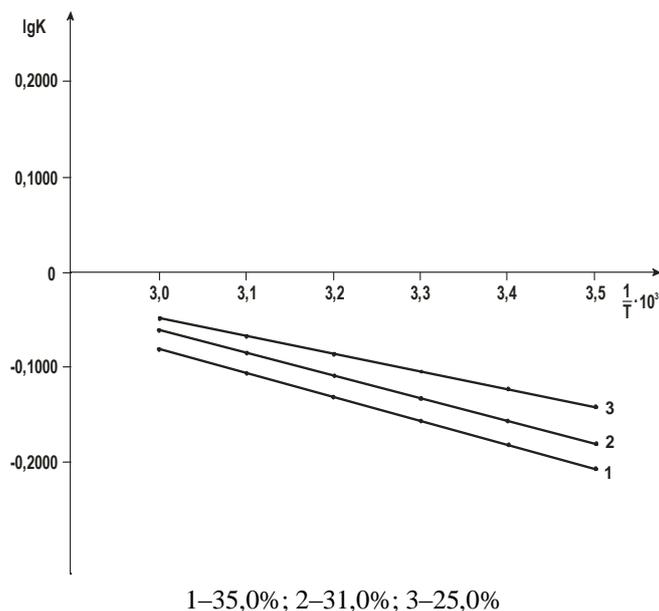


Fig. 3. The dependency of the reaction rate constants of the decomposition of dolomite «Shorsu» on the temperature and the concentration of hydrochloric acid

Fig. 3 shows that the dependence of the reaction rate constant on temperature is expressed by a straight line. Thus, based on the results of laboratory tests on the decomposition of dolomite with hydrochloric acid, the following optimal technological parameters of the process were set: concentration of HCl 31,0%, the reaction time 30 minutes, temperature 30-40°C. The results of the experimental studies on the kinetics of hydrochloric acid decomposition of dolomite

«Pachkamar» are identical to the results of «Shorsu» obtained in the study.

In order to obtain a clearer solution of chlorides of calcium and magnesium, after the hydrochloric acid decomposition of dolomite, it is necessary to separate the solid phase from the resulting pulp. The process of separating the insoluble residue from the acid decomposition products of dolomite was studied using the methods of filtration, sedimentation and centrifugation. Comparative tests have shown the feasibility of devices using centrifugal forces. To separate the products of hydrochloric acid decomposition pulp of dolomite, the experiments to study the process of clarification of hydrochloric acid pulp of the dolomite flour were conducted on a model hydrocyclone installation. The obtained results showed that within 4 minutes of the precipitation rate of the particles of dolomite of the hydrochloric acid decomposition with hydrochloric acid with a concentration of 25.0, 31.0 and 35.0 are respectively 59.73%, 59.36% and 58.21. And for 20 minutes, these values are respectively 99.87, 99.84 and 98.46%.

On the basis of the obtained results, process flow diagram form of a solution of calcium chloride and magnesium is proposed. The scheme consists of the following stages:

- the two-stage decomposition of dolomite mineral with hydrochloric acid;
- the purification of the resulting suspension of insoluble residues by centrifugal force, neutralization of the purified solution of calcium and magnesium chlorides using CaO until pH of 5.0-6.0, purification of waste gas.

The developed technology has been tested on the enlarged laboratory setup of the Institute of General and Inorganic chemistry of the Academy of Science of the Republic of Uzbekistan and in the pilot plant of JSC «Farg'anaazot». The pilot batches of chloride solution of calcium and magnesium were released. The material balance of the production of a ton of chloride solution of calcium and magnesium from hydrochloric acid was calculated. The economic calculation on raw materials, according to which the cost of one ton of calcium and magnesium chloride solution is 625,284.0 soums, was produced. Figure 4 is a schematic block diagram of the production of the solution of calcium and magnesium chloride.

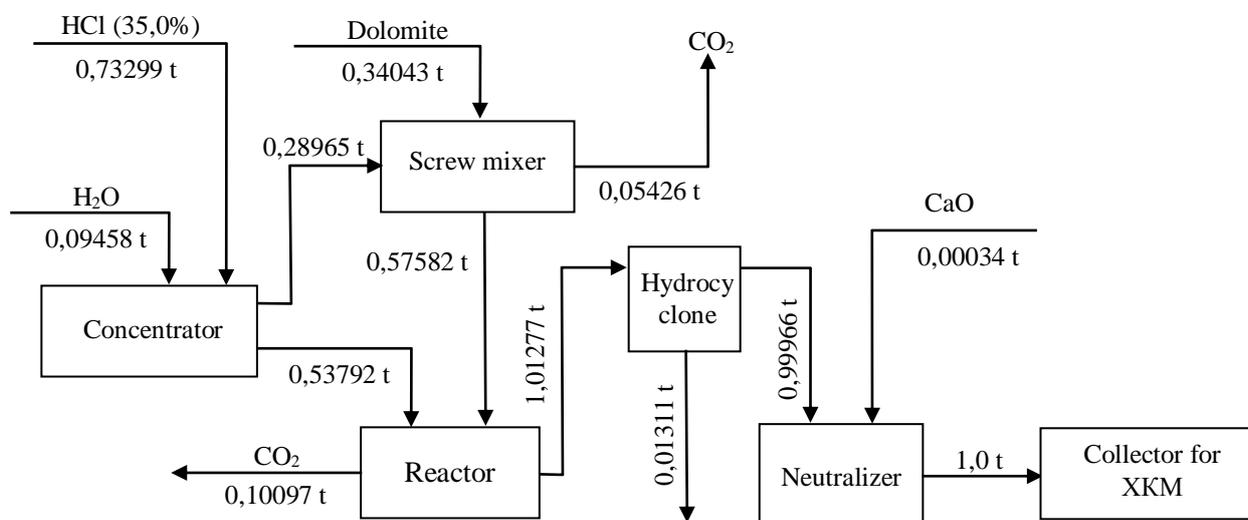


Fig. 4. Schematic block diagram for the production of the solution of calcium and magnesium chloride

The resulting solution of calcium and magnesium chloride has the following composition, %: 35,0÷37,0 $\Sigma\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2$; 0,15÷0,2 NaCl, its density 32÷1,35 g/cm³; pH 5,0÷6,0 and crystallization temperature of -2,2÷2,7°C.

The fourth chapter of the thesis named «**The development of a method for producing calcium-magnesium chlorate defoliant based on the solution of chlorides of calcium, magnesium and sodium chlorate**» is devoted to physical and chemical substantiation and development of technology for calcium and magnesium chlorate defoliant based on sodium chlorate and the solution of calcium and magnesium chlorides.

For physical-chemical grounding of the process of producing calcium-magnesium chlorate defoliant on the basis of the products of hydrochloric acid decomposition of dolomite and sodium chlorate, the solubility and interaction of the components in aqueous systems, which include chlorides and chlorates of calcium, magnesium and sodium in a wide temperature and concentration range were studied. The solubility in $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system was studied using seven internal incisions. At a phase diagram of the state of the current system, the crystallization fields are delineated: Ice, twelve-, eight-, and hexahydrate magnesium chloride, six-, four- and dihydrate forms of calcium chloride and compound composition of $2\text{MgCl}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (figure 5.).

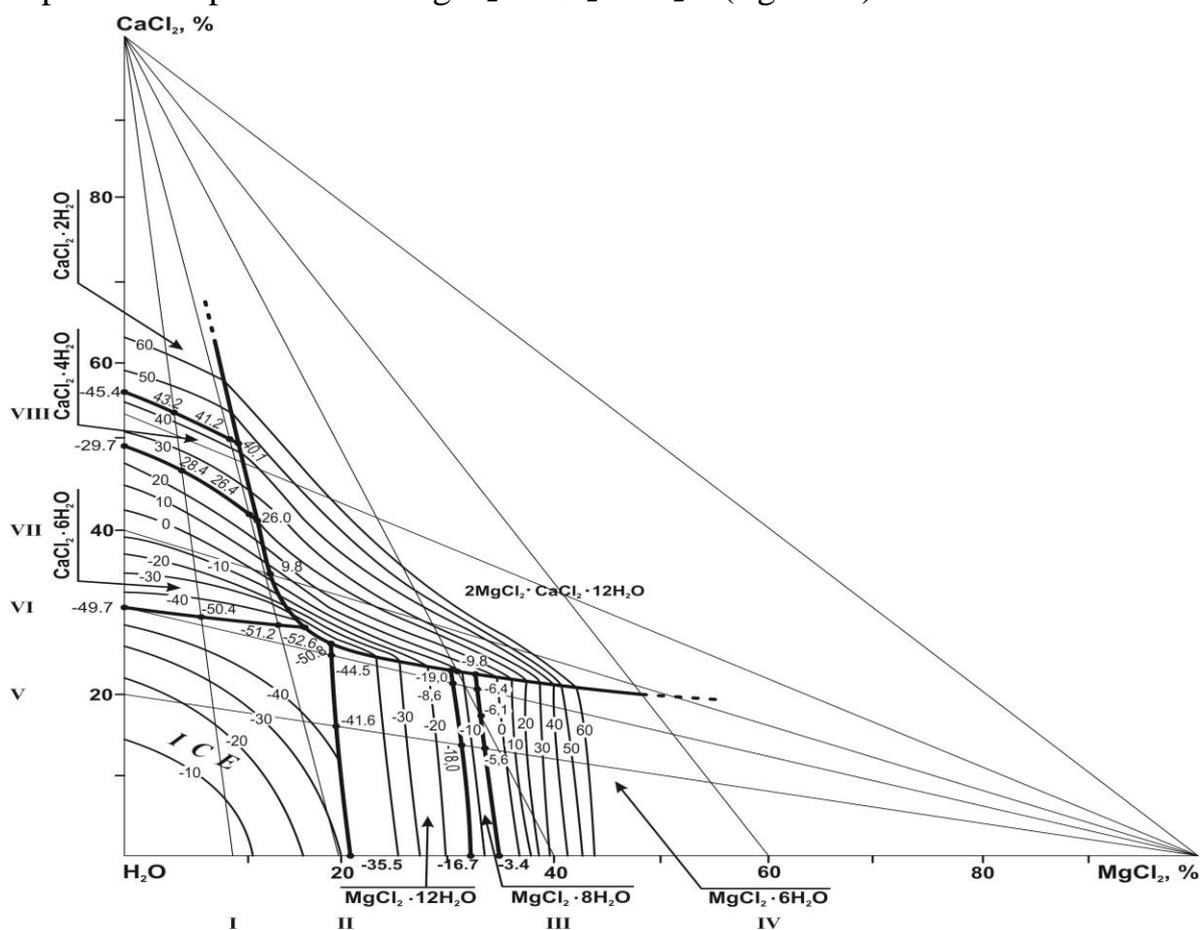


Fig. 5. The polythermic diagram of the solubility of the system of calcium chloride, magnesium chloride-water

Discovered compound was isolated in crystalline form and identified by chemical and X-ray techniques of analysis.

The system of [56,06%CaCl₂+40,77%MgCl₂+3,17%NaCl] - NaClO₃-H₂O was studied using ten internal incisions (figure 6).

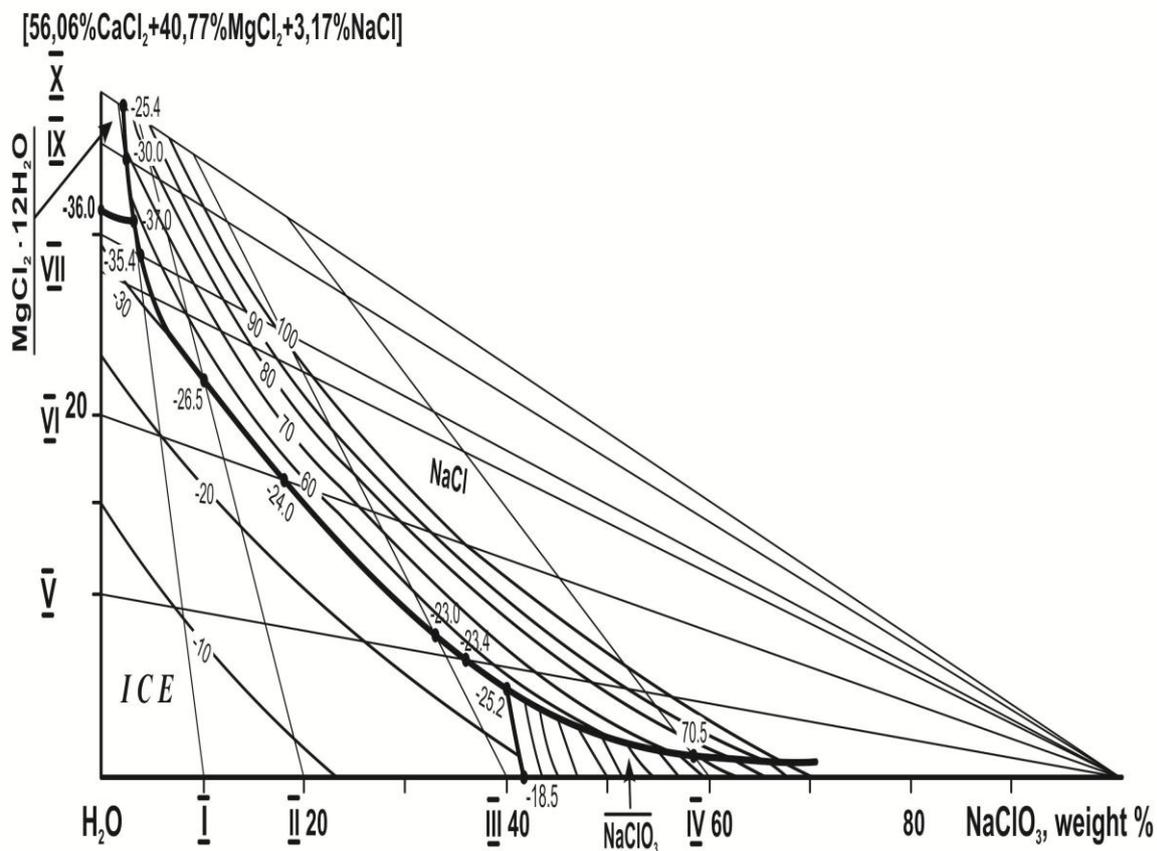


Fig. 6. The polytermic diagram of the solubility of the system of [56,06%CaCl₂+40,77%MgCl₂+3,17%NaCl]-NaClO₃-H₂O

On the basis of polyterm solubility of the binary systems and internal incisions the polytermic diagram of the solubility of the system [56,06%CaCl₂+40,77%MgCl₂+3,17%NaCl]-NaClO₃-H₂O at the temperature of complete freezing (-37,0°C) to 100°C, in which the field of ice crystallization was delineated along with twelve aqueous magnesium chloride, sodium chloride and a new phase as sodium chloride, was established. The analysis of the solubility diagram of the system shows that with increasing temperature and concentration of the starting components, extension of the crystallization field of sodium chloride is observed, that is, with increasing temperature the conversion of chlorides of calcium and magnesium with sodium chlorate in an aqueous medium proceeds more completely. This leads to the possibility of obtaining the solution of calcium, magnesium chlorate and the release of sodium chloride in the solid phase at 90-100°C.

For obtaining the chlorate of the calcium-magnesium defoliant based on the results of the studies of the solubility of the above mentioned systems, the process of conversion of the products of the acid decomposition of dolomite such as chlorides of calcium and magnesium in the magnesium and calcium chlorate, depending on the temperature and the duration of the process was studied. The

conversion was carried out at temperatures of 50, 75, 90°C and the duration of the experiments was 30, 60, 90 and 120 minutes (Table. 5).

Table 5

The dependence of the degree of conversion of chlorides of calcium and magnesium in chlorates on the temperature and the duration process without residue of solutions

Temperature, °C	$1/T \cdot 10^{-3}$	Duration, τ , min.	Content Σ chlorates of calcium and magnesium in liquid phase, %	The degree of conversion C_w , %	Activation energy, $(E_a \cdot 10^3)$ kJ/mole	$\lg(C_o - C_\tau)$ (average)
For the conversion of chlorides of calcium and magnesium derived from dolomite «Shorsu»						
50	3,10	60	7,20	18,67	22,503	1,474
		90	10,91	28,31		
		120	12,38	32,12		
75	2,90	60	11,66	30,26		1,407
		90	15,84	41,11		
		120	17,58	45,62		
90	2,75	60	16,23	42,11		1,317
		90	21,46	55,68		
		120	22,71	58,93		
For the conversion of chlorides of calcium and magnesium derived from dolomite «Pachkamar»						
50	3,10	60	7,01	18,20	22,338	1,478
		90	10,63	27,59		
		120	12,07	31,31		
75	2,90	60	11,37	29,50		1,412
		90	15,44	40,07		
		120	17,14	44,47		
90	2,75	60	15,82	41,05		1,327
		90	20,92	54,27		
		120	22,14	57,44		

The process of the conversion of the products of dolomite decomposition with sodium chlorate was carried out using solutions without residue or with residue. The study results of the conversion process with no residue solutions showed that the maximum degree of conversion at 90°C for 120 minutes of dolomite for «Shorsu» is 58.93%, for dolomite «Pachkamar» it is 57.44%. Further increase of the process duration practically does not increase the extent of conversion.

In order to increase the degree of conversion of calcium and magnesium chlorides, current process was studied with the residue of the solution. During the conversion with the residue, the intensiveness of the process is greatly accelerated, as evidenced by the data presented in Table 6. Thus, at a temperature of 50°C at 60, 90 and 120 minutes the degree of conversion of calcium and magnesium chlorides with residue increased by 1.30; 1.24 and 1.18 times compared to without residue conversion. With an increase in temperature the process of the conversion increases and the degree of water removal increases. At a temperature of 90°C for 120 minutes, the maximum degree of conversion of 79.27% is reached.

Table 6

The dependence of the degree of conversion of chlorides of calcium and magnesium in chlorates on the temperature and the duration process with residue of solutions

Temperature, °C	$1/T \cdot 10^{-3}$	Duration, τ , min.	Content Σ chlorates of calcium and magnesium in liquid phase, %	The degree of conversion C_K , %	Activation energy, $(E_a \cdot 10^3)$ kJ/mole	$\lg(C_0 - C_T)$ (average)
For the conversion of chlorides of calcium and magnesium derived from dolomite «Shorsu»						
50	3,10	60	12,90	24,31	29,325	1,582
		90	18,64	35,13		
		120	20,17	38,02		
75	2,90	60	24,32	45,83		
		90	31,98	60,27		
		120	35,18	66,31		
90	2,75	60	31,88	60,08		
		90	40,03	75,45		
		120	42,06	79,27		
For the conversion of chlorides of calcium and magnesium derived from dolomite «Pachkamar»						
50	3,10	60	12,58	23,70	29,392	1,586
		90	18,17	34,24		
		120	19,66	37,06		
75	2,90	60	23,70	44,67		
		90	31,17	58,75		
		120	34,29	64,63		
90	2,75	60	31,07	58,56		
		90	39,59	74,62		
		120	41,62	78,44		

On the basis of experimental data, constant of the rate and order of the conversion reaction, the apparent activation energy, temperature coefficient of the conversion rate were calculated. It was found that the process of conversion of calcium and magnesium chlorides with sodium chlorate in an aqueous medium during the process without residue and with residue is satisfactorily described by the kinetic equation of the first order. According to the obtained data, the empirical Arrhenius equation for the studied conversion process without residue, solution takes the form:

$$\lg K = -3,372988681 - 1174,774084 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{and} \quad K = 0,423654 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{5375,766208}{T}\right) \quad (1),$$

and for the conversion with residue, solution takes the form:

$$\lg K = -1,752790061 - 1530,933618 \cdot \frac{1}{T} \quad \text{and} \quad K = 17,668917 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{7005,552236}{T}\right) \quad (2).$$

On the basis of the equations (1) and (2) the conversion rate constants are calculated for various temperatures and the temperature coefficient of the conversion rate (Table. 7). According to the obtained data, the temperature coefficient of the reaction conversion rate increases in the case of a residue - in 1,2-1,6 times with increasing temperature in the range of 10°C in the interval of 50-90°C.

Table 7

The constant of the rate and the temperature coefficient of the rate of conversion of chlorides of calcium and magnesium obtained from dolomite with sodium chlorate at different temperatures with residue solutions

Temperature, °C	Constant of the conversion rate, $K \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	The temperature coefficient of the conversion rate, (γ)
«Shorsu»		
50	0,443	-
60	0,699	1,579
70	0,956	1,367
80	1,213	1,269
90	1,469	1,212
«Pachkamar»		
50	0,430	-
60	0,679	1,578
70	0,927	1,365
80	1,176	1,269
90	1,425	1,211

Thus, the results of studies shows that to obtain calcium and magnesium chlorate it is optimal to conduct the conversion at a 1: 2 molar ratio of calcium and magnesium chloride and sodium chlorate for 120 minutes at a temperature of 90°C with residue of solution.

The filtering process of the solutions and pulp, generated during the production of calcium-magnesium chlorate defoliant, was studied. The results are shown in the Table 8. It is found that the filtration performance of both pulps differs little from each other. Filtration rate of the solid and liquid phases is dependent on the thickness of the solid residue.

Table 8

Filterability of the pulp with the precipitation of sodium chloride and chlorate

Temperature, °C	The number of pulp, г	Pressure ΔP , $\text{H/M}^3 \cdot 10^{-3}$	Time (τ), sec.	The thickness of the solid residue (hoc), mm	Filterability (F), $\text{m}^4/\text{H} \cdot \text{ч}$	Filtration speed, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$	
						on solid phase	On filtration
The pulp with the precipitation of sodium chloride							
90	150	0,147	10	4,4	153,20	0,7075	1,3643
	200	0,147	14	6,0	196,93	0,6737	1,1517
	300	0,147	18	7,5	243,21	0,6551	1,1197
The pulp with the precipitation of sodium chlorate							
20	150	0,147	11	4,6	130,19	0,6751	1,2403
	200	0,147	16	6,4	158,57	0,6189	1,0036
	300	0,147	21	8,2	187,82	0,5894	1,0002

The smaller the thickness of the residue, the higher the rate of filtration of suspensions. From this it follows that with the filtering pulp chloride and sodium chlorate precipitation should be carried out with regulation of the layer thickness of

the solid residue by changing the rotational speed vacuum filter.

Based on the results of the above mentioned studies, we proposed the basic technological scheme of obtaining calcium-magnesium chlorate defoliant (Fig. 7). The scheme of the technology consists of the following main stages:

- loading sodium chlorate into the tank to obtain a 60% solution;
- loading the reactor-evaporator-crystallizer (REC) with 60% sodium chlorate and 35-37% solution of calcium and magnesium chloride, conducting the conversion with residue;
- filtration of the pulp and parting crystalline sodium chloride; cooling the stock solution;
- bagging of the finished product - calcium-magnesium chlorate defoliant.

The proposed technology of producing calcium-magnesium chlorate defoliant was tested on enlarged laboratory setup of the Institute of Organic and Inorganic Chemistry laboratory and pilot production plant JSC «Ferghanaazot»

The main technological parameters of obtaining a new calcium-magnesium chlorate defoliant were discovered and pilot batches of the proposed defoliant in the amount of 1100 kg were released.

The obtained defoliant «FanDef» has the composition, %: 37,0÷41,0 $\sum \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$; 1,5 NaCl; 6,0÷8,0 $\sum (\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2)$, density 1,49 g/cm³; pH 4,0÷4,5 and crystallization temperature of 12,0÷12,5°C.

On the basis of the product of the hydrochloric acid decomposition of dolomite and sodium chlorate, material balance of the production of one ton of calcium and magnesium chlorate defoliant was calculated. The tentative definition of the economic efficiency of the organization of production of calcium-magnesium chlorate defoliant based on sodium chlorate and chlorides of calcium and magnesium of the obtained hydrochloric acid decomposition of dolomite was produced. The net cost of 1 ton of liquid magnesium chlorate defoliant produced by JSC «Ferghanaazot» based on sodium chlorate and imported bischofite on the basis of raw materials is 2408.88 thousand soums. And with the organization of production of calcium-magnesium chlorate defoliant based on local raw materials, the cost of 1 ton of new defoliant on raw materials will be 1376.28 thousand soums, which is 1032.6 thousand soums cheaper. Performance of the existing plant of liquid HMD is 11800 tons/year. This is used as a raw material in the amount of imported bishofit 8850 tons for the sum of 4779 thousand USD or 13381.2 million soums. With the organization of production on the proposed technology with the capacity of 11800 tons/year, dolomite in the amount of 4012 tons worth 120.36 million soums and hydrochloric acid in the amount of 8614 tons in the amount of 6003.5 million soums are used on the basis of local raw materials. Total costs for raw materials constitute the 6123,86 million soums. Thus, the organization of production of calcium-magnesium chlorate defoliant based on local raw materials, the savings only for raw materials will be 7257,33 million soums such as about 54%. The advantage of calcium-magnesium chlorate defoliant is also the fact that it contains 37,0-41,0% active ingredient, i.e. more concentrated than the HMD which contains 35,0-36,0% active ingredient.

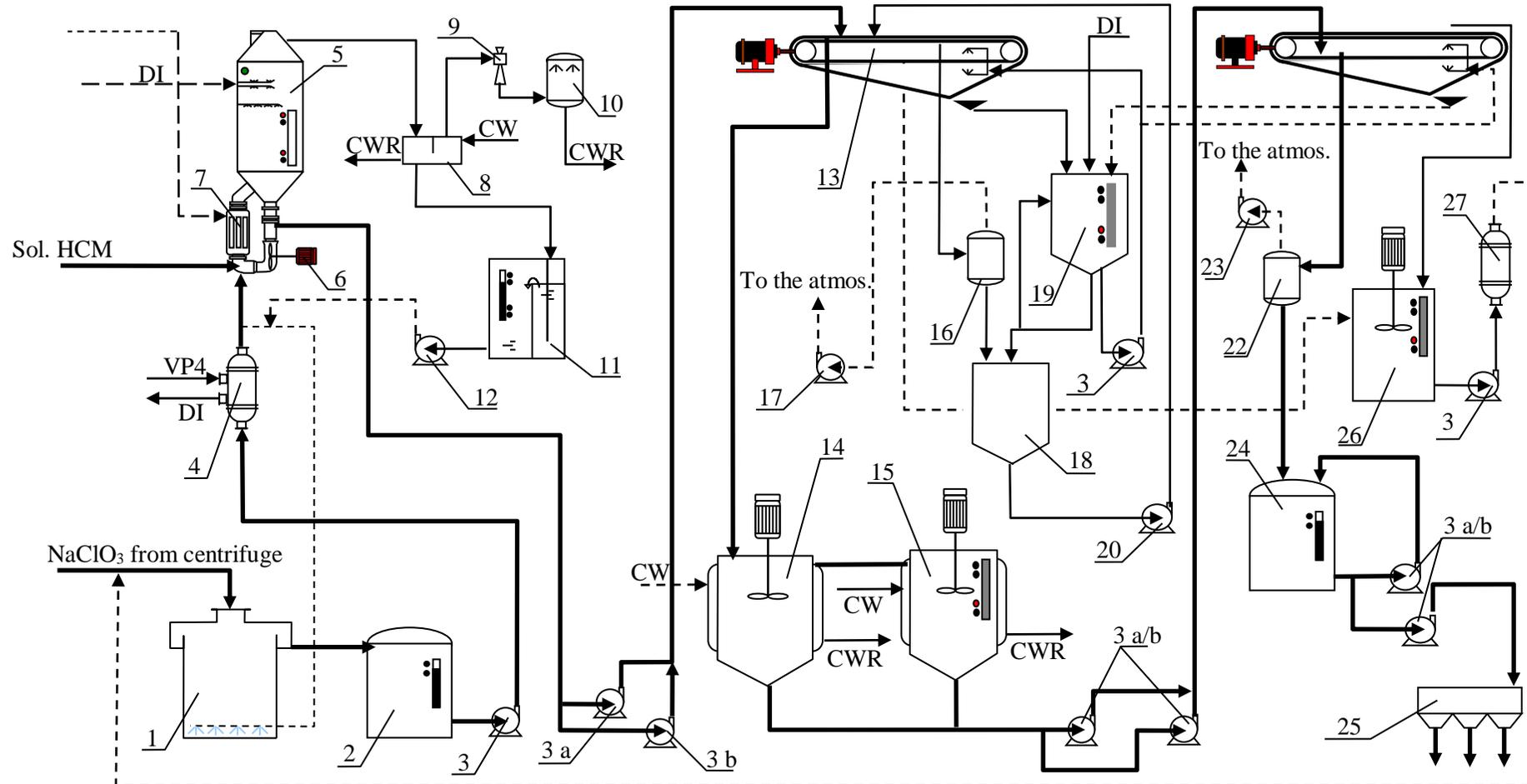


Figure. 7. The technological scheme of obtaining calcium and magnesium chlorate defoliant.

1– tank to dissolve sodium chlorate, 2– buffer tank, 3 a/b– centrifugal pumps, 4, 7, 27– heat exchangers, 5– reactor-evaporator-crystallizer (REC), 6– circulation pump, 8– capacitor, 9– ejector, 10– mixing condenser, 11– condensate tank, 12– vacuum pump, 13, 21– vacuum belt filters, 14, 15–reactors, 16, 22–separators, 17, 23–ventilators, 18, 19,24, 26–collectors, VP4– saturated steam, CD4– condensate, DI– distilled water, CW– cooling water, XKM– solution of calcium and magnesium chloride, NX – NaCl electrolysis, XN – NaClO₃

In the fifth chapter of the dissertation «**The agrochemical efficiency, ecotoxicological characteristics of the proposed defoliant**» the experimental results on the physical-chemical, eco-toxicological properties, agrochemical efficiency, sustainability of chlorate ion, density, viscosity, and environment (pH) of the solutions of the defoliant «FanDef» are provided.

The agrochemical tests on the defoliating activity of the produced defoliant «FanDef» were carried out in 2011-2015 on the farms fields of Tashkent, Andijan, Ferghana regions as well as by scientific and experimental stations of Andijan, Fergana and Surkhandarya regions in small and production environments on cotton varieties of «Andijan-36», «Andijan-35», «Namangan-77», «S-6524», «Navruz», «UzPITI-2010». Long-term tests of defoliating activity of calcium-magnesium chlorate defoliant «FanDef» on different cotton varieties and different soil and climatic conditions have shown high efficiency. It was found that the drug «FanDef» at a rate of 6.0-7.0 l/ha acts «soft» for cotton and cause 86-92% retracement defoliation, against 79-80% for the reference defoliant. At the same time, the positive effect of the drug «FanDef» on the process of strengthening of physiological processes, accelerating the ripening of the shells and accumulation of cotton crop were noted. It is noted that by storing the accumulated cotton crop, yield was on the average 2.1 kg/ha higher compared with the control.

If we assume that the annual cotton crop on average covers 1000 hectares, then it is necessary to process 9000 kg HMD in the amount of 21679,92 million soums or 9000 kg FanDef in the amount of 12386,57 million soums. Such as the cost of processing the cotton crop using «FanDef» is 9293.355 million soums (4.0 times, 75%) cheaper compared with using liquid magnesium chlorate defoliant.

One of the most important requirements for the defoliant is their safety to humans, warm-blooded animals and the environment. Toxicological studies of calcium-magnesium chlorate defoliant «FanDef» conducted with the participation of the staff of the Laboratory of «Scientific - Research Institute of Sanitation, Hygiene and Occupational Diseases» of the Ministry of Healthcare of the Republic of Uzbekistan, showed that the defoliant «FanDef» belongs to the hazard class IV of low-toxicity drugs. «The methodological guidelines for the protection of the environment and public health when defoliant FanDef is used in agriculture» was developed. The defoliant «FanDef» passed comprehensive agrochemical State Chemical Testing and State Chemical Commission of the Republic of Uzbekistan, and is recommended for wide use in agriculture as a defoliant.

CONCLUSION

Based on the conducted study of the doctoral dissertation on the topic of «Development of technology for obtaining calcium-magnesium chlorate defoliant based on local raw materials,» the following conclusions are presented:

1. The urgency and the need for defoliation of cotton with a view to a successful and high-quality harvest in pre-frosty period, as well as for carrying out the early autumn and winter activities were substantiated. The scientific and

practical significance of the study in the priority areas of Science and Technology of the Republic was defined.

Chemical composition, physical-chemical and physical-mechanical properties of dolomite deposits «Shorsu» and «Pachkamar» were studied. The samples have the following chemical composition: CaO = 30-31,5% and MgO = 19,2-19,4%, CO₂ = 45,0-45,5%, metal oxides of 1,42% and silicon oxide of 2,87%.

2. The research was conducted, aimed at studying the foam by reacting dolomite deposits «Shorsu» and «Pachkamar» with hydrochloric acid, depending on acid concentration, temperature, process time and stirrer speed. It was found that with increasing acid concentration increases the viscosity of the solution and in turn contributes to the multiplicity and stability of the foam. Increasing temperature leads to an intense foaming, but the decrease in viscosity of solutions decreases foam stability. High speed of the mixer leads to shorter «life» of the foam as well as to reduce the foam due to its destruction. Based on the studies and established relationships, it is proposed to conduct a process of decomposition of dolomite with hydrochloric acid in two steps (the first step is 35-40% rate of the total amount of acid, in the second stage the remaining 60-65% rate acid is fed). As a result, foam will be significantly reduced.

3. Hydrochloric acid decomposition of the dolomite was studied, depending on acid concentration, temperature and reaction time followed by separation of the insoluble residue by filtration, centrifugation and sedimentation. The basic kinetic parameters of the decomposition process were set and equations depending on speed constant of decomposition and its logarithm of temperature were withdrawn. The optimum parameters of decomposition were determined: concentration HCl - 31.0%, the reaction time of 30-35 minutes, the process temperature of 30-40°C and for the continuous separation of insoluble residues of hydrochloric acid application apparatus of the centrifugal type.

A schematic block diagram of obtaining the solution of calcium and magnesium chloride by hydrochloric acid decomposition of dolomite was proposed. The material balance of producing one ton of calcium magnesium chloride solution was calculated. The cost price of 1 ton of calcium and magnesium chloride for raw materials is 625,284 soums, while the cost of 1 ton of imported bishofit imported from abroad - 1.512 million soums. The solution of calcium and magnesium chloride, proposed as a raw material, is 2.4 times cheaper compared to bishofit.

4. The physical-chemical solubility diagrams of water systems were studied: MgCl₂-CaCl₂-H₂O; [56,06% CaCl₂+40,77% MgCl₂+3,17% NaCl]-NaClO₃-H₂O, justifying the process of obtaining calcium-magnesium chlorate defoliant on the basis of the products of hydrochloric acid decomposition of dolomite and sodium chlorate in a wide temperature and concentration range. In the ternary system consisting of calcium and magnesium chloride, the formation of double salt 2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O was set. In a complex system involving calcium and magnesium chloride and sodium chlorate formation of a new set soluble solid sodium chloride was determined, which indicates the occurrence of exchange reaction between sodium chlorate, and calcium and magnesium chlorides to form

chlorates solutions of calcium and magnesium. As the temperature increases the conversion of chlorides of calcium and magnesium with sodium chlorate in an aqueous medium flows better.

5. There have been carried out the process of the calcium and magnesium chlorides corresponding to chlorates for the «Shorsu» and «Pachkamar» deposits, depending on the temperature and duration of the process. The activation energy, speed constant and temperature coefficient of the conversion process were calculated. It was determined that the conversion is to be conducted at a temperature of 90°C and duration of 120 min with evaporation of the solution.

6. Based on the studies, the basic technological scheme of the new calcium-magnesium chlorate defoliant was suggested. The material balance of production of a new defoliant was calculated. The production power of the existing plant of HMD is 11800 tons/year. As a raw material, imported bishofit of 8850 tons in the sum of 4779 thousand USD or 13381.2 million UZS is used. As a result of the organization of the production on the basis of local raw materials, dolomite in the amount of 4012 tons worth 120.36 million UZS and hydrochloric acid in the amount of 8614 tons worth 6003,5 million UZS are used. Thus, the organization of the production of new calcium-magnesium chlorate defoliant on the basis of the local raw materials will result in savings of 7257,33 million soums on raw materials. The defoliant «FanDef» was tested by producing in the industrial devices and the experimental sample in the amount of 1100 kg was produced.

7. Many years of agrochemical tests of proposed chlorate of calcium-magnesium defoliant on various upland cotton varieties in different soil and climatic conditions showed high activity and «softness» of its action on the plants as compared to the liquid magnesium chlorate defoliant. According to the results of the tests, «FanDef» contributed to an increase in cotton yield by an average of 2.1 l/ha.

If assumed that the annual cotton crop on average covers 1000 hectares, then 9000 kg. HMD in the amount of 21679,92 million soums or 9000 kg FanDef on 12386,565 UZS is needed for its process. Thus, the cost of processing the cotton crop using «FanDef» is less 9203,55 million soums compared to liquid magnesium chlorate defoliant.

8. It was determined by the studies, led by the Research Institute of Sanitation, Hygiene and Occupational Diseases of the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan to study the toxicology of calcium and magnesium chlorate defoliant that in terms of the parameters of acute toxicity the drug belongs to a hazard class of IV. The Institute developed «Guidelines for the protection of the environment and public health when using the defoliant FanDef in agriculture». The drug «FanDef» underwent extensive State Chemical Tests of the State Chemical Commission the Republic of Uzbekistan and recommended for use in agriculture as a defoliant of cotton.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)

1. Хамракулов З.А. Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS-H}_2\text{O}$ // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2010. - №3. - С. 27-30. (02.00.00. №6)
2. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Таджиев С.М., Аскарова М.К. Кинетика разложения доломита соляной кислотой // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2011. - №2. - С. 6-9. (02.00.00. №6)
3. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Таджиев С.М., Аскарова М.К. Кинетика разложения доломита Кашкадарьинского месторождения соляной кислотой // Узбекский химический. - Ташкент, 2011. - спец. выпуск. - С. 150-153. (02.00.00. №6)
4. Хамракулов З.А. Изучение процесса пенообразования при взаимодействии природного доломита с соляной кислотой // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2011. - №5. - С. 16-20. (02.00.00. №6)
5. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Таджиев С.М., Аскарова М.К. Исследование процесса пенообразования при разложении доломита соляной кислотой // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2012. - №1. - С. 7-9. (02.00.00. №6)
6. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Таджиев С.М., Аскарова М.К. Исследование процесса отделения нерастворимых остатков при солянокислотной переработке доломита // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2012. - №1. - С. 10-15. (02.00.00. №6)
7. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Получение раствора хлоридов кальция и магния из доломита // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2013. - №2. - С. 70-78. (02.00.00. №21)
8. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Кинетика процесса конверсии хлоридов кальция и магния в хлораты кальция и магния // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2014. - №4. - С. 20-24. (02.00.00. №6)
9. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Конверсия хлоридов кальция и магния с хлоратом натрия // Доклады АН РУз. - Ташкент, - 2014. - №6. - С. 52-57. (02.00.00. №8)
10. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Изучение процесса разложения доломита соляной кислотой // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2014. - №4. - С. 5-9. (02.00.00. №10)
11. Хамракулов З.А., Аскарова М.К., Тухтаев С. Растворимость компонентов в системах $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, (48,2% CaCl_2 +51,8% MgCl_2) - $\text{NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. – Москва, 2015. - т. 60, №10. - С. 1405-1410. (№40. ResearchGate, IF - 0,489)
12. Хамракулов З.А. Изучение взаимного влияния компонентов в

системах, обосновывающих процесс получения нового дефолианта // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2015. - №3. - С. 24-30. (02.00.00. №6)

13. Khamrakulov Z.A., Tukhtaev S., Askarova M.K., Khamrakulova H.A. Study of filtration processes at receipt of chlorate calcium-magnesium defoliant from dolomite // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna (Austria), 2015. - ISSN 2310-5607. N 11-12. - PP. 61-68. (02.00.00. 2015, №2)

II бўлим (II часть; part II)

14. Заявка на получение патента в Агентство интеллектуальной собственности Республики Узбекистан № IAP 2014 0192 от 15.05.2014 г. Способ получения хлорат содержащего дефолианта (авторы: Тухтаев С., Закиров Б.С., Салихов Ш.И., Аскарова М.К., Таджиев С.М., Хамракулов З.А., и др.)

15. Заявка на получение патента в Агентство интеллектуальной собственности Республики Узбекистан № IAP 2015 0007 от 08.01.2015 г. Состав для дефолиации хлопчатника (авторы: Тухтаев С., Закиров Б.С., Салихов Ш.И., Аскарова М.К., Таджиев С.М., Хамракулов З.А., и др.)

16. Khamrakulov Z.A., Askarova M.K., Tukhtaev S. Preparation of calcium-magnesium chlorate defoliant from dolomite // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. - Sofia, 2015. - vol. 50, ISSN 1. - PP. 65-70.

17. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Получение хлорат кальций-магниевого дефолианта из доломита // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2015. - №3 - С 164-170.

18. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Кучаров Б.Х. Изучение процесса разложения доломита соляной кислотой // Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике: Сб. матер. Респ. науч.-техн. конф. - Ташкент, 2010. - С. 175-177.

19. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Эргашев Д.А. Получение хлорат кальций-магниевого дефолианта на основе местного сырья // «Кимё ва кимё - технологиянинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий анжуман тўплами. - Ташкент, 2011. - С. 74-77.

20. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Получение хлоридов магния и кальция из доломита // «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан» Мустақилликни 20 йиллигига бағишланган Республика илмий-амалий анжуман тўплами. - Нукус, 2011. - С. 117-118.

21. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Эргашев Д.А. Суяк хлорат кальций-магний дефолиантининг самарадорлиги // «Қишлоқ хўжалигида янги тежамкор агротехнологияларни жорий этиш» Республика илмий-амалий конференцияси маърузалар тўплами. - Тошкент, 2011. - С. 250-252.

22. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Тогашаров А.С.

Растворимость компонентов системы $MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ // «Зеленая химия в интересах устойчивого развития» I Республика илмий-амалий конференцияси. - Самарканд, 2012. - С. 307-308.

23. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Мадумарова М.Ш. Новое сырье для получения хлоратсодержащих дефолиантов // «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли» Республика илмий-технологик конференцияси материаллари. - Навоий, 2012. - С. 353-354.

24. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Мадумарова М.Ш. Кальций-магний суспензиясидан эримай колган колдикларни ажратиш // «Атроф-мухитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш» Республика илмий-техник анжумани материаллар тўплами. - Фарғона, 2012. - С. 41-43.

25. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Изучение процесса конверсии хлоридов кальция-магния с хлоратом натрия // «Органик ва ноорганик ингредиентлар асосидаги янги композицион материаллар» Республика илмий-техникавий конференцияси материаллари. - Тошкент, 2012. - С. 232-233.

26. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Эргашев Д.А. Получение раствора хлоридов кальция и магния из доломита // «Материалы региональной Центрально-азиатской международной конференции по химической технологии» Халқаро конференцияси маърузалар тўплами. – Москва, 2012. - С. 103-106.

27. Хамракулов З.А., Аскарова М.К., Мадумарова М.Ш. Суюқ хлорат кальций-магний дефолиантининг самарадорлиги // «Тупроқ унумдорлигини ошириш, ғўза ва ғўза мажмуидаги экинларни парваришлашда манба тежовчи агротехнологияларни амалиётга жорий этишнинг аҳамияти» Халқаро илмий-амалий конференцияси маърузалари тўплами. - Тошкент, 2012. - С. 145-146.

28. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Мадумарова М.Ш. Исследование процесса отделения нерастворимых остатков при солянокислотной переработке доломита // «Современные тенденции технических наук (II)» Халқаро илмий конференцияси маърузалар тўплами. - Уфа, 2013. - С. 81-83.

29. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Мадумарова М.Ш. Изучение процесса разложения доломита соляной кислотой // «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» VI Халқаро илмий-техник конференцияси маърузалар тўплами. - Навоий, 2013. – 381 с.

30. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К., Мадумарова М.Ш. Доломит минералини хлорид кислота билан парчалашда ҳосил бўладиган кўпикланиш жараёнини ўрганиш // «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» VI Халқаро илмий-техник конференцияси маърузалар тўплами. - Навоий, 2013. - С. 387-388.

31. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Тешаев Ш., Тоғашаров А.С., Тешаев Ф. Получение хлорат содержащих неорганических дефолиантов //

“Ўзбекистон пахтачилигини ривожлантириш истиқболлари” Республика илмий тўплами II - қисм. - Тошкент, 2014. - С. 131-134.

32. Хамракулов З.А., Тухтаев С., Аскарова М.К. Obtainment of calcium-magnesium chlorate // «Современные актуальные проблемы естественных наук» Халқаро илмий - амалий интернет конференцияси. - Ақтобе, Қазақстан, 2014. - С. 54-58.

33. Хамракулов З.А. Хлорат кальций-магнийевый дефолиант на основе доломита // «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education» XII International Scientific and Practical Conference. - Boston (USA), 2016. – PP. 51-53.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида таҳрирдан ўтказилди (20.05.2016 йил).

Босишга рухсат этилди: 20.05.2016 йил
Бичими 60x84 ¹/₁₆, «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 5. Адади: 100. Буюртма: № 162.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ» ДУК